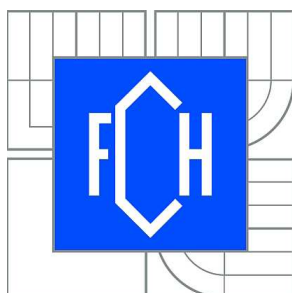


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ENERGETICKÉ MATERIÁLY NA BÁZI NITRAMIDŮ

NITRAMIDE-BASED ENERGETIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ADAM KŘIŠTOF

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0385/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Adam Křištof	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Energetické materiály na bázi nitramidů

Zadání diplomové práce:

Posouzení iniciačních mechanismů a výbuchové vlastnosti nitramidů pomocí chemického modelování

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Adam Křištof
Student(ka)

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Homolytická disociace vazby N-NO₂ reprezentuje primární proces štěpení energetických materiálů pod vlivem tepelných účinku, nárazu, otřesu a elektrické jiskry. Štěpení vazby u nitramidů charakterizují jak homolytická vazebná disociační energie $BDE(RCON-NO_2)$, tak vazebná disproportionační energie $DISP(RCON-NO_2)$, vyjádřená isodesmickou reakcí $RCON-NO_2 + SCON-H \rightarrow RCON-H + SCON-NO_2$, kde SCON-NO₂ je standardní nitramid (1-nitropiperidin-2-on, NPO). Tento typ virtuálního chemického výpočtu ruší efekty elektronové korelace, jenž doprovázejí teoretické výpočty volných radikálů. V této práci jsou homolytické vazebné disociační energie $BDE(RCON-NO_2)$ a vazebné disproportionační energie $DISP(RCON-NO_2)$ vypočteny pro 13 cyklických nitramidů DFT metodou B3LYP/6-311+G(d,p) a současně metodou DFT B3LYP/6-31G(d,p) byly vypočteny celkové náboje příslušných nitroskupin $Q(NO_2)$. Získané BDE a DISP energie byly korelovány s detonačními parametry jako čtverci detonačních rychlostí a detonačními tepley. Získané vztahy umožňují detailnější popis závislostí mezi molekulární strukturou studovaných nitramidů a jejich výbušinářskými vlastnostmi.

ABSTRACT

Homolytic dissociation of the N-NO₂ bond represents primary fission process of energetic materials under the influence of heat, impact, vibration and electric spark. The fission of nitramide bonds is characterized by homolytic bond dissociation energy $BDE(RCON-NO_2)$ or disproportionation bond energy $DISP(RCON-NO_2)$, which is expressed by an isodesmic reaction $RCON-NO_2 + SCON-H \rightarrow RCON-H + SCON-NO_2$, where SCON-NO₂ is a standard nitramide (1-nitropiperidin-2-on, NPO). This kind of virtual chemical calculation cancels the effect of electron correlation, accompanying the theoretical calculations of free radicals. In this thesis, the homolytic dissociation bond energy $BDE(RCON-NO_2)$ and disproportionation bond energy $DISP(RCON-NO_2)$ were evaluated for 13 cyclic nitramides using the DFT B3LYP/6-311+G(d,p) method and at the same time the total charges of corresponding nitro groups $Q(NO_2)$ were calculated by DFT B3LYP/6-31G(d,p) method. The evaluated BDE and DISP energies were correlated with detonation parameters as squares of detonation velocities and detonation heats. The resulting relationships allow a more detailed description of dependence between the molecular structure of evaluated nitramides and their explosive properties.

KLÍČOVÁ SLOVA:

nitramidy, energetické materiály, vazebná disociační energie, disproportionační energie

KEYWORDS:

nitramides, energetic materials, bond dissociation energy, disproportionation energy

KŘÍŠTOF, A. *Energetické materiály na bázi nitramidů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 55 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

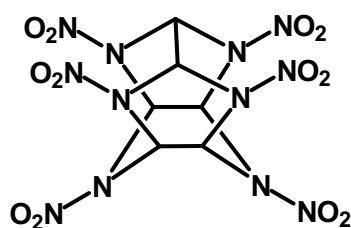
Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Zdeňkovi Friedlovi, CSc. za osobitý přístup, vedení a odborné rady při zpracování diplomové práce. Za korekturu bych chtěl poděkovat Ing. Michalu Pexovi.

OBSAH

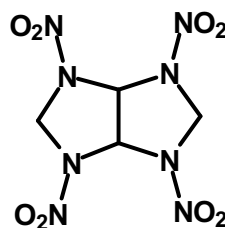
1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	NITRAMINY, NITRAMIDY A NITRIMINY JAKO VÝBUŠNINY	7
2.2	NITRACE AMIDŮ A PŘÍBUZNÝCH SLOUČENIN	8
2.2.1	<i>Nitrace za přítomnosti kyselin</i>	<i>9</i>
2.2.2	<i>Nitrace za přítomnosti bází.....</i>	<i>13</i>
2.2.2.1	Oxid dusičný	13
2.2.2.2	Dusité soli	13
2.2.2.3	Ostatní nitrační činidla	14
2.3	NITROLÝZA.....	14
2.3.1	<i>Nitrolýza amidů a jejich derivátů</i>	<i>15</i>
2.3.1.1	Nitrolýza za kyselých podmínek	15
2.3.1.2	Nitrolýza pomocí bazických činidel	17
2.3.2	<i>Nitrolýza vazby N-alkyl</i>	<i>18</i>
2.4	ŠTĚPENÍ DALŠÍCH DUSÍKATÝCH VAZEB	20
2.5	SYNTÉZA RDX.....	22
2.5.1	<i>Nitrolýza hexamin-dinitrátu kyselinou dusičnou, dusičnanem amonným a anhydridem kyseliny octové</i>	<i>23</i>
2.5.2	<i>Nitrolýza hexaminu dusičnanem amonným a kyselinou dusičnou</i>	<i>24</i>
2.5.3	<i>Nitroso – oxidace/nitrolýza hexaminu</i>	<i>24</i>
2.5.4	<i>Příprava RDX pomocí hexaminu a kyseliny dusičné.....</i>	<i>24</i>
2.5.5	<i>Reakce paraformaldehydu s dusičnanem amonným za přítomnosti anhydridu kyseliny octové</i>	<i>25</i>
2.5.6	<i>Reakce kyseliny siřičité, formaldehydu a kyseliny dusičné.....</i>	<i>26</i>
2.5.7	<i>Reakce hexaminu s oxidem dusičným</i>	<i>26</i>
2.5.8	<i>Nitrolýza 1,3,5-triacyl-1,3,5-triazacylohexanu.....</i>	<i>26</i>
2.6	METODY STUDIA MECHANISMU INICIAČNÍCH REAKCÍ EM.....	26
3	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	29
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
4.1	KVANTOVÉ CHEMICKÉ VÝPOČTY	30
4.2	VÝPOČET DETONAČNÍCH PARAMETRŮ	32
4.2.1	<i>Výpočet detonační rychlosti.....</i>	<i>32</i>
4.2.2	<i>Výpočet detonačních tepel</i>	<i>34</i>
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
6	ZÁVĚR	47
7	LITERATURA.....	48
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	54

1 ÚVOD

Historie systematického výzkumu energetických materiálů pro vojenské aplikace začala koncem 19. století zavedením kyseliny pikrové (PA) a o něco později 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) do praxe. Po řadě aromatických polynitrosloúčenin, obsahujících pro zvýšení tepelné stability buď aminoskupiny (TATB) nebo konjugované můstky (HNS), byly koncem 30. let minulého století uvedeny cyklické polynitraminy RDX a HMX. Po zdánlivé přestávce ve výzkumu a vývoji polynitraminů po skončení 2. světové války dochází v osmdesátých letech minulého století k objevu polycyklických polynitraminů, které představují kvalitativně novou oblast rozvoje oboru. Nejvýznamnějšími z nich se staly HNIW (CL-20) a bicyklický analog oktogenu BCHMX.

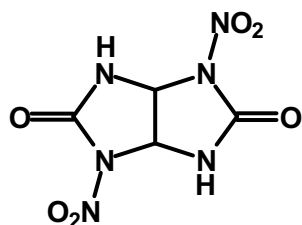


HNIW

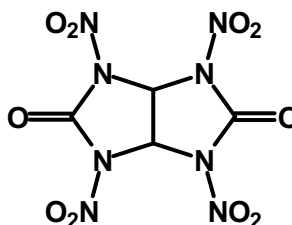


BCHMX

Současně probíhal i výzkum energetických materiálů na strukturní bázi polynitramidů. Takto byly získány nitroderiváty glykourilu DINGU a TNGU



DINGU

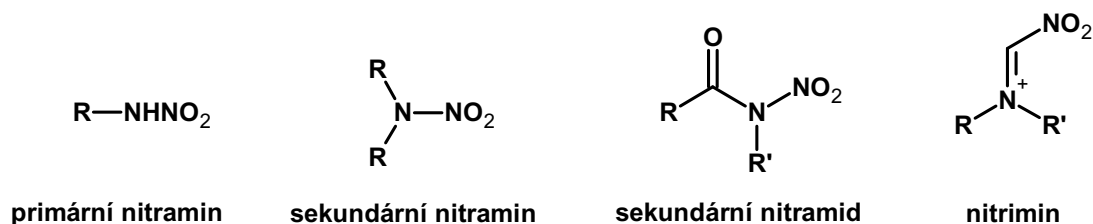


TNGU

V současnosti tedy existuje celá řada cyklických sekundárních polynitraminů se strukturními jednotkami $R-(N-NO_2)-R$, které jsou podrobně testovány jak z hlediska jejich explosivních vlastností, tak i odpovídající stability a toxicity. Na druhé straně stojí skupina perspektivních sekundárních nitramidů se strukturními jednotkami $R-(N-NO_2)-(C=O)-R$. Obě skupiny jsou však charakterizovány stejným iniciačním mechanismem výbušné přeměny homolytickým štěpením vazby $N-NO_2$, které je obvykle charakterizováno homolytickou disociační energií $BDE(N-NO_2)$ nebo nedávno odvozenou vazebnou disproportionační energií $DISP(N-NO_2)$. Obou energií lze s výhodou využít pro studium vztahů mezi strukturou a detonačními vlastnostmi jak polynitraminů, tak cyklických polynitramidů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Aromatické a alifatické nitrosloučeniny patří z průmyslového hlediska k nevýznamnějším surovinám pro organickou syntézu. To má za následek, že veškerá pozornost se enormně upírá k výzkumu mechanismu nitrace a jeho uplatnění jak v laboratorní praxi, tak i ve větším měřítku a to v chemickém průmyslu. Produkty plynoucí z nitrace dusíku mají daleko menší využití v organické syntéze, dokud nejsou produkty nitrace klasifikovány jako výbušné. Což se využívá u mnoha energetických materiálů. Cílem výzkumu N-nitrace je vývoj energetických materiálů. Tyto sloučeniny jsou dodnes využívány v širokém měřítku nejen jako výbušné látky, ale i vstupní suroviny pro chemickou syntézu [1].



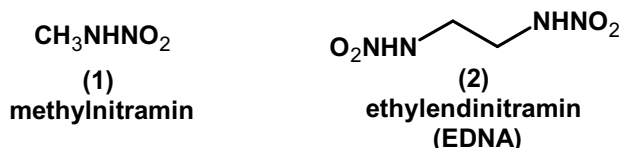
Obrázek 1

Na obrázku 1 jsou uvedeny čtyři základní skupiny N-nitrosloučenin, které jsou významné z hlediska syntézy energetických materiálů [2]. Mezi ně patří primární, sekundární nitraminy, sekundární nitramidy a nitriminy. Dále se budeme zabývat syntézou a začleněním N-nitro skupiny do organických sloučenin. Nahrazení vodíku v aminech a amidech nitroskupinou přímou nitrací je důležité, pro správnou funkčnost N-nitro skupiny. Jakkoli je štěpení ostatních vazeb důležité, tak v případě vazby C-N, tento proces je znám jako nitrolýza, jeho význam roste s množstvím využití v energetických materiálech [1].

Nitriminy jsou malou skupinou N-nitrosloučenin. Nitroderiváty guanidinu a příbuzných sloučenin jsou nejvýznamnějšími příklady nitriminové skupiny. Primární nitramidy obsahují kyselý proton a jsou schopni podstoupit kondenzační reakci zaměřenou na funkční skupinu. Produkty vznikající při těchto reakcích mají využití jako energetické polymery a prekursory využívané v organické syntéze k výrobě jiných energetických materiálů [1].

2.1 Nitraminy, nitramidy a nitriminy jako výbušniny

Energetická povaha skupiny N-NO₂ zaručuje, že výbušnost N-nitro skupiny je dostupná v silných výbušninách, které mají nahradit aromatické C-nitrosloučeniny, jenž jsou využívány k vojenským účelům. Nitramidy se vyznačují oproti nitroesterům, výbušnin o stejné síle, vysokou tříštivostí, chemickou stabilitou a nízkou citlivostí k nárazu a tření [1].

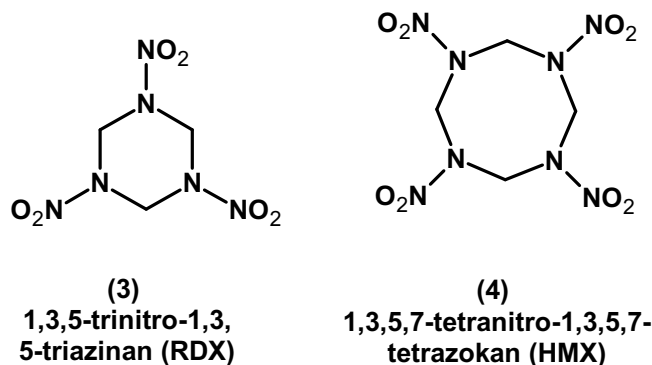


Obrázek 2

Chemické vlastnosti primárních a sekundárních nitraminů jsou důležité ve vztahu k jejich využití jako výbušniny. Primární nitraminy, které obsahují kyselý vodík ve formě -NHNO₂

jsou schopny za přítomnosti vlhka korodovat kovy a to dokonce na soli příslušného kovu, z nichž některé patří mezi výbušniny. Proto vysoce účinná výbušnina jako je methylnitramin (1) nenachází praktické využití. Ethylendinitramin (EDNA) (2), jenž má podobné vlastnosti jako zmíněný methylnitramin, ale s vysokou detonační rychlostí (detonační rychlost = 8240 m.s^{-1} , měrná hmotnost = $1,66 \text{ g.cm}^{-3}$) a s nízkou citlivostí vůči nárazu nachází uplatnění v mnoha oblastech [1].

Sekundární nitraminy, jimž schází kyselý vodík, postrádají schopnost korodovat kovy a v kombinaci s vysokou chemickou stabilitou a přijatelnou citlivostí na teplo a náraz nacházejí častější uplatnění k vojenským účelům [1].



Obrázek 3

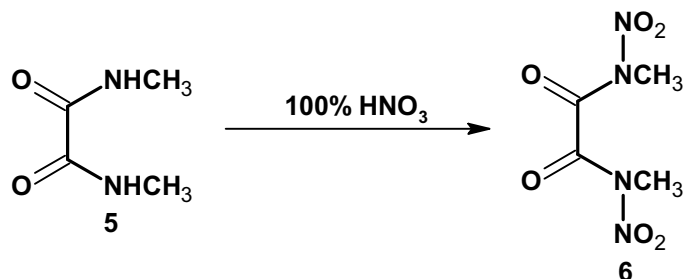
1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (RDX) (3) a 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (HMX) (4) patří k nejdůležitějším energetickým materiálům nitraminového typu. RDX se vyznačuje vysokou detonační rychlostí (detonační rychlost = 8440 m.s^{-1} , měrná hmotnost = 1.70 g.cm^{-3}) a stabilitou. Rozsáhlé využití nachází, jako armádní výbušnina proto, že se dá kombinovat s ostatními výbušninami nebo se dá použít ve formě PBXs (plastická trhavina), kde je zakomponována do polymerního nosiče, což vede ke zvýšení detonační rychlosti. HMX (detonační rychlost = 9110 m.s^{-1} , měrná hmotnost = 1.90 g.cm^{-3}) je odolnější než RDX a má i větší hustotu. Nevýhodou ve srovnání s RDX jsou větší náklady při výrobě. Díky vysoké účinnosti nachází HMX použití zejména pro vojenské účely. Přestože by byly RDX a HMX vhodné k vojenským účelům, nejsou jejich vlastnosti ideální. Riziko předčasné detonace se zvyšuje, pokud jsou dané výbušniny použity pro zbraně s vysokým kalibrem, jenž musí překonávat vyšší sílu zpětného rázu. Užití trhaviny v polymerním nosiči velmi snižuje riziko předčasné detonace způsobené třením, ale tím se snižuje její výkon, když je jako polymer využíváno inertní změkčovadlo [1].

2.2 Nitrace amidů a příbuzných sloučenin

Přímá *N*-nitrace *N*-alkylamidů je jeden z nejdůležitějších způsobů jak syntetizovat dané sekundární nitramidy. Studium amidů bylo dokázáno, že funkční skupinou je $-\text{CONHCH}_2-$, tato skupina je snadno nitrována příslušnými nitračními činidly za vzniku daných nitramidů. Snadná nitrace těchto amidů je způsobena slabou bazickou strukturou dusíkového atomu v této skupině. Substráty obsahující skupinu $-\text{CONHCO}-$ jako močovina jsou mnohem méně vhodné k *N*-nitraci. Heterocykly *N*-nitromočoviny a *N,N'*-dinitromočoviny jsou klasifikovány jako energetické materiály [1].

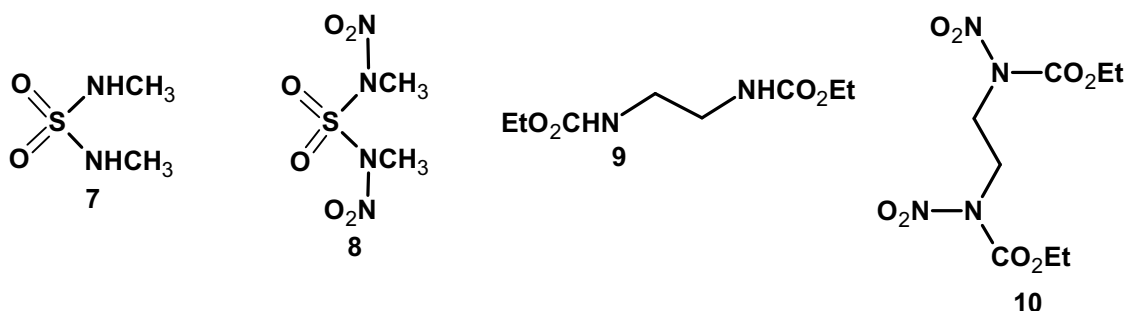
2.2.1 Nitrace za přítomnosti kyselin

Sekundární nitramidy jsou relativně stabilní ve vysoce kyselém prostředí, proto je možná jejich syntéza přímou nitrací *N*-substituovaných amidů s kyselinou dusičnou a jejími směsi. Syntéza primárních nitramidů pomocí nitrace *N*-nesubstituovaných amidů není běžně možná v kyselém médiu, proto tato skupina nenachází praktické využití pro energetické materiály [1].



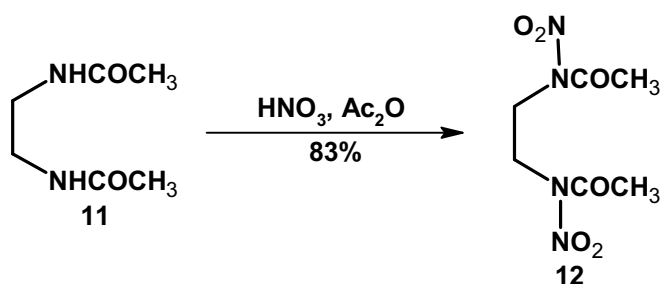
Obrázek 4

Čistá kyselina dusičná je dlouho známá jako činidlo pro *N*-nitraci *N*-alkylamidů a v některých případech použití tohoto činidla přináší vynikající výtěžky odpovídajících sekundárních nitramidů. Mnoho *N*-alkyl karbamátů a sulfamidů je úspěšně nitrováno touto cestou [3, 4]. Úprava oxamidů (5) [5], sulfamidů (7) [5] a karbamátů (6) [4] čistou kyselinou dusičnou při teplotě 0 °C vznikají látky, které jsou vhodné jako sekundární výbušniny, (6), (8) a (10). *N,N'*-dinitro-*N,N'*-dimethyloxamid (6) (bod tání = 124 °C) tvoří eutekticky vhodnou formu s TNT a když tavenina ztuhne volně vznikají hrubé dutinky. Eutektická směs 70% PETN a 30% *N,N'*-dinitro-*N,N'*-dimethyloxamidu taje při 100 °C s detonační rychlostí přibližně 8500 m.s⁻¹. Pokud nahradíme 10 % PETN dimethylem šťavelanu klesne bod tání na 82 °C a detonační rychlost se změní na 7900 m.s⁻¹ [1].



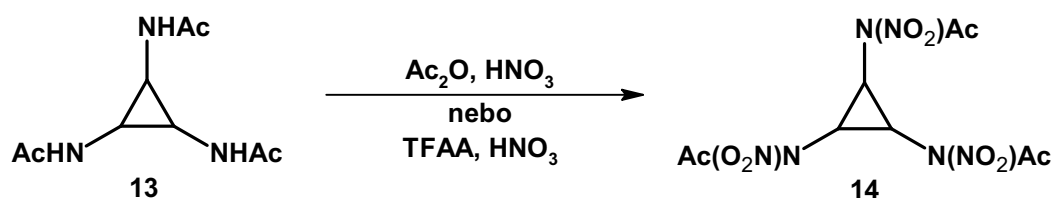
Obrázek 5

Roztok koncentrované kyseliny dusičné v anhydridu kyseliny octové je dalším běžně užívaným činidlem pro *N*-nitraci *N*-alkylamidů. Curry a Mason [6] používali tyto činidla k syntéze sérií alifatických a alicyklických *N*-nitro-*N*-alkylkarbamátů z odpovídajících *N*-alkylkarbamátů. Jestliže daný karbamát obsahuje příslušnou aryllovou skupinu, pak nitrace na aromatickém jádře probíhá bez problémů [1].



Obrázek 6

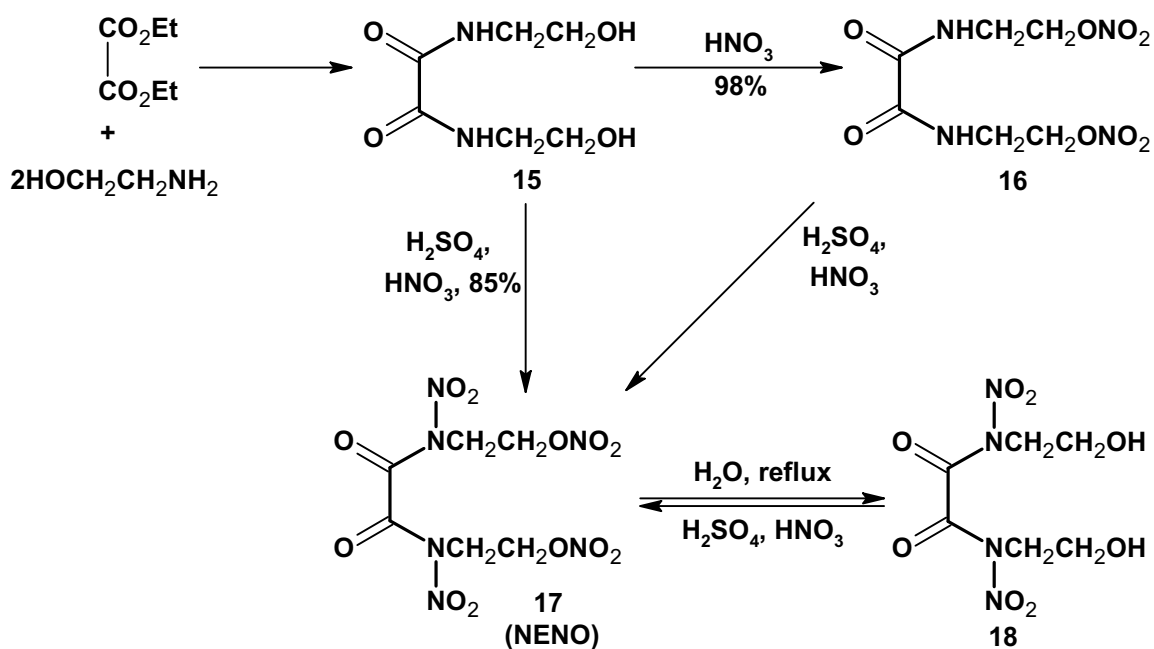
Činidla jako kyselina dusičná a anhydrid kyseliny octové se užívají k syntéze sekundární výbušniny *N,N'*-dinitro-*N,N'*-ethylenbisacetamidu (12) z *N,N'*-ethylenbisacetamidu (11), která je předchůdcem ethylendinitraminu [4]. Zajímavostí je, že při jeho nestálosti je nutné ho neustále upravovat silnou kyselinou dusičnou nebo směsí jiných silných kyselin [1].



Obrázek 7

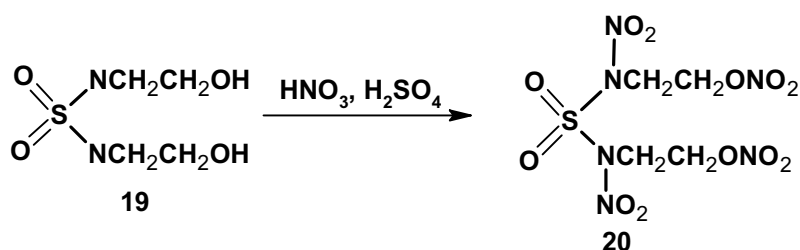
Energetický nitramid (14) je připravován nitrací *tris*-acetamidu kyselinou dusičnou a anhydridem kyseliny octové nebo TFAA [7]. Kyselina dusičná a TFAA jsou silné nitrační činidla užívané k *N*-nitraci amidů a močoviny.

Směs kyseliny dusičné a anhydridu kyseliny octové poskytuje nízké výtěžky při nitraci amidů. Důvodem nízké výtěžnosti je přítomnost skupiny, která brání dusík před elektrofilní reakcí. Za přítomnosti vysoké teploty v této reakci vzniká množství *N*-nitrososloučenin jako směs vedlejších produktů [6].



Obrázek 8

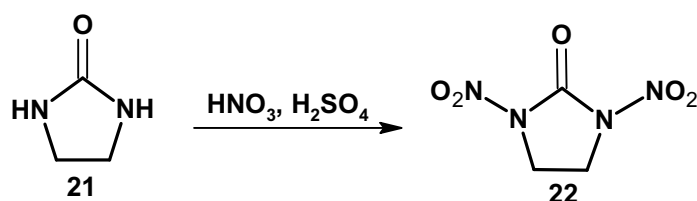
Směs koncentrované kyseliny sírové a dusičné (tzv. nitrační směs) se užívá k *N*-nitraci amidů a močoviny. *N,N'*-dinitro-*N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)oxamid dinitrát (NENO) (17) je nitrační směsí přeměněn na *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)oxamid (15), sám je připraven kondenzací diethyloxalátu se dvěma ekvivalenty ethanolaminu [8]. Jak kyselina nitrosylsírová, tak kyselina dusitá jsou inhibitory *N*-nitrace, a proto by měly být jako nitrační činidla vyloučeny. Výsledkem reakce (15) s koncentrovanou kyselinou dusičnou je *O*-nitrace na hydroxy skupině, ale ne *N*-nitrace a proto je izolován (16) jako jediný produkt [1].



Obrázek 9

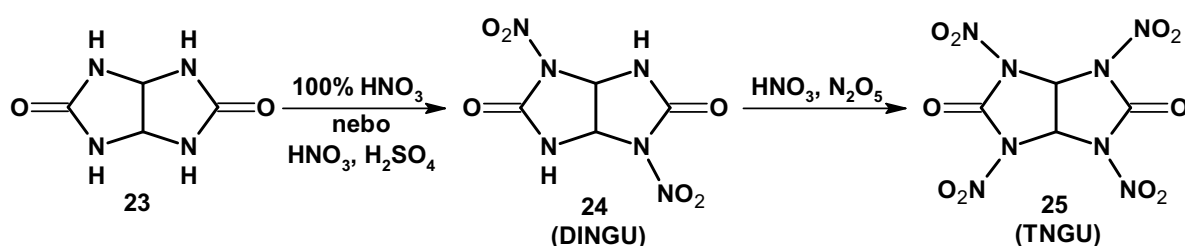
Řada sekundárních nitramidů je připravována reakcí směsí kyselin a příslušného amidu. Úpravou sulfurylchloridu dvěma ekvivalenty ethanolaminu je dosaženo, že výsledek následné nitrace bude sulfamid (19) a po smíchání se směsí kyselin, je konečný produkt výbušný nitramid *N,N'*-dinitro-*N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)sulfamid dinitrát (20) [9].

Ačkoliv je připravováno velké množství výbušných sekundárních nitramidů, většina z nich nenachází uplatnění jako výbušniny, protože v přítomnosti vody se snadno hydrolyzují na primární nitraminy. Proto byl veškerý výzkum zaměřen na syntézu cyklických a bicyklických *N*-nitromočovin a *N,N'*-dinitromočovin, protože jsou o poznání výkonnějšími výbušninami [1].



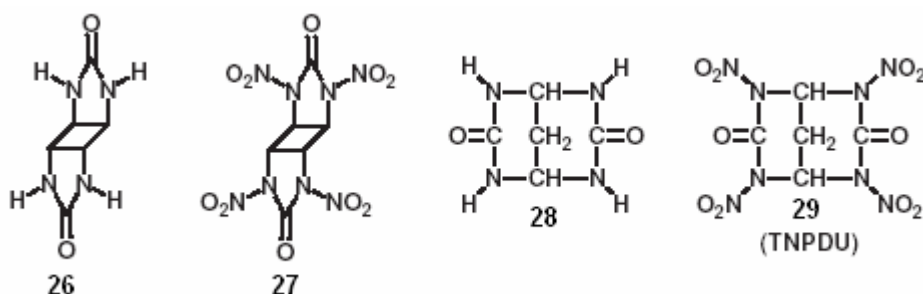
Obrázek 10

N,N'-Dinitro-2-imidazolidon (22) je předchůdce (EDNA), syntetizován nitrací 2-imidazolidinonu (21) směsí kyselin [4].



Obrázek 11

Glykouril (23) se reakcí s koncentrovanou kyselinou dusičnou nebo směsí silných kyselin přemění na nitro derivát (24) (DINGU). Při další nitraci na tetranitro derivát (25) (TNGU) se vyžaduje užití silnějších nitračních prostředků a to ve formě 20% roztoku oxidu dusičného v koncentrované kyselině dusičné [10]. Posledně jmenované činidlo našlo uplatnění v syntéze mnoha energetických materiálů, a počet využití tohoto činidla při nitraci je nesčetný, více o využití kyseliny dusičné v syntéze energetických materiálů je uvedeno v kapitole 2.3. V laboratoři se roztok oxidu dusičného v kyselině dusičné připravuje přidáním oxidu fosforečného [11] do koncentrované kyseliny dusičné nebo anodickou oxidací oxidu dusitého [12] v koncentrované kyselině dusičné.



Obrázek 12

Tricykl (27) je syntetizován s 97% výtěžkem nitrací odpovídajícího derivátu močoviny (26) s oxidem dusičným v kyselině dusičné [13]. Vysoce výkonná výbušnina známá pod názvem bicyklo-*N,N'*-dinitromočovina TNPDU (29) je syntetizována reakcí propandimochoviny (28) s anhydridem kyseliny octové a kyselinou dusičnou [14].

DNU je připravována nitrací močoviny se směsí 98% kyseliny dusičné a 20% olea v rozmezí teplot od -10 až -15 °C. *N,N'*-dinitromočovina je nestabilní při pokojové teplotě. Nicméně více stabilní diamonné a didraselné soli se rozkládají při teplotě 110 – 135 °C [15]. *N,N'*-dinitromočovina může najít uplatnění při syntéze bicyklických sloučenin nebo při syntéze uzavřené heterocyklické *N,N'*-dinitromočoviny.

2.2.2 Nitrace za přítomnosti bázi

N-nitraci amidů a příbuzných sloučenin zásaditými nitračními činidly je věnována mnohem menší pozornost než syntézám, u kterých se využívá kyselých nitračních činidel především kyseliny dusičné a jejich směsi. Pro amidy a močovinu jsou oxid dusičný v chlorovaných rozpouštědlech a dusité soli účinnější, ale za to slabšími nitračními činidly [1].

2.2.2.1 Oxid dusičný

Von Runge a Triebs [16] využili oxid dusičný v chloroformu k *N*-nitraci jak amidů, tak i imidů. I když jsou amidy a imidy nitrovány v přítomnosti kyselých protonů N-H, není oxid dusičný v chlorovaných rozpouštědlech neutrální nitrační činidlo, a proto tato reakce vede ke vzniku kyseliny dusičné. Zvýšení výtěžku reakce můžeme docílit přidáním fluoridu sodného ke kyselině dusičné, který působí na kyselinu jako báze [17]. Octan sodný se využívá ke stejným účelům během nitrace *n*-butyl-*N,N'*-dimethylmočoviny [18]. Účinnost oxidu dusičného při *N*-nitraci močoviny dokládá konverze imidazolidin-2-onu na *N,N'*-dinitroimidazolidin-2-on s 90% výtěžkem [17]. V přítomnosti fluoridu sodného výtěžek reakce převyšuje 90 %.

U některých *N*-alkylsulfamidů se roztok oxidu dusičného v methylchloridu nebo v chloroformu využívá k *N*-nitraci sodných solí [19]. Sulfamid s oběma alkyl a aryl substituenty je nitrován s vynikajícími výtěžky při užití těchto činidel. Jestliže aromatický kruh obsahuje aryl substituenty tak nic nebrání tomu, aby proběhla požadovaná nitrace.

Praktické využití oxidu dusičného v metylenchloridu zahrnuje nitrace buď karbamátu amonného nebo nitrouretanu, následující amonolýzou získáme amonium dinitramid, jenž je energetické oxidační činidlo. V budoucnu toto činidlo může najít uplatnění jako vysoce výkonná složka pohonných hmot [20].

2.2.2.2 Dusité soli

Olsen se svými spolupracovníky [21] využívali roztok tetrafluoroborátu nitronia v acetonitrilu pro *N*-nitraci acetamidů a uretanů při teplotě -30 °C. Touto metodou byly připraveny následující nitramidy: *N*-nitroacetamid (13%), *N*-nitro-2-chloracetamid (55%), *N*-nitro-*n*-butylacetamid (40%), *N*-nitrobenzamid (53%), ethyl *N*-nitro-*n*-butylkarbamát (91%) a *N*-nitrosukcinimid (43%). Nízké výtěžky *N*-nitroacetamidu a primárních nitramidů jsou zapříčiněny souběžně probíhající hydrolýzou, což je následek uvolnění kyseliny tetrafluoroborité při probíhající reakci. Účinnost reakce se zlepší, když se použije větší počet základních rozpouštědel jako je ethyl acetát, 1,4-dioxan a trimetyl fosfát [22].

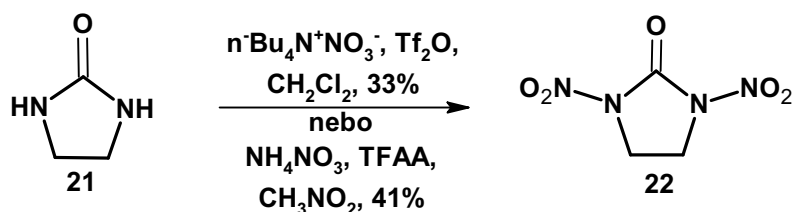


Obrázek 13

Boyer se svými spolupracovníky [23] využili roztok tetrafluoroborátu nitronia v acetonitrilu pro konečné zavedení nitroskupiny do hetero-tricycklického skeletu (31).

2.2.2.3 Ostatní nitrační činidla

Počet činidel odvozených od nitračních solí a anhydridů kyselin je nesčetný a jsou uváděny u *N*-nitrace amidů a příbuzných sloučenin. Crivello [24] jako první využil dusičnan kovu v anhydridu kyseliny trifluoroctové (TFAA) k nitraci aromatického jádra. Chapman a Suri [25] využili stejný systém, který zahrnuje dusičnan trifluoracetylu jako aktivační nitrační činidlo pro *N*-nitraci některých cyklických amidů, imidů a močovín (21). Za tímto účelem byl použit dusičnan amonný s TFAA v nitrometanu. Následně bylo provedeno komplexní studium tohoto nitračního mechanismu ve vztahu k amidům, včetně optimalizace podmínek a výzkumu ostatních nitračních činidel [26].



Obrázek 14

Činidla ve složení dusičnan *tetra-n*-butylamonný a TFAA v metylenchloridu jsou užívána k nitraci série *N*-alkyl a *N*-aryl amidů [27]. Byl zaznamenán vznik významného množství *N*-nitrosoamidů. Dusičnan *tetra-n*-butylamonný a anhydrid kyseliny trifluoroctové v metylenchloridu byly úspěšně využity k nitraci různých heterocyklických amidů, imidů a močovín (21) [28].

2.3 Nitrolýza

Nitrolýza je termín, jenž se používá při označení reakce, ve které dochází ke štěpení vazby mezi dusíkem a uhlíkem a vytvoření vazby nové a to mezi dusíkem a nitroskupinou. Ukázkovým příkladem nitrolýzy skupiny $N-CH_2$ je nitrolýza hexaminu, která vede k produktům, jenž patří k velmi důležitým vojenským trhavinám, mezi tyto trhaviny patří RDX a HMX. Nitrolýza patří k nejsnazší cestě jak syntetizovat polynitraminy energetických materiálů [1].

Rozsah a způsob využití je obrovský, pro příklad uveďme vznik nitraminů štěpením terciárních aminů, methyldiaminů, karbamátů, močoviny, formalamidů, acetamidů a dalších

amidů. Definice nitrolýzy musí být rozšířena také o štěpení vazeb dusíku v jiných dusíkatých sloučeninách, protože sulfonamidy a nitrosoaminy jsou také důležité látky pro tuto reakci. Štěpení vazeb dusíku v silylaminech a silylamidech je také forma nitrolýzy kapitola 2.4 [1].

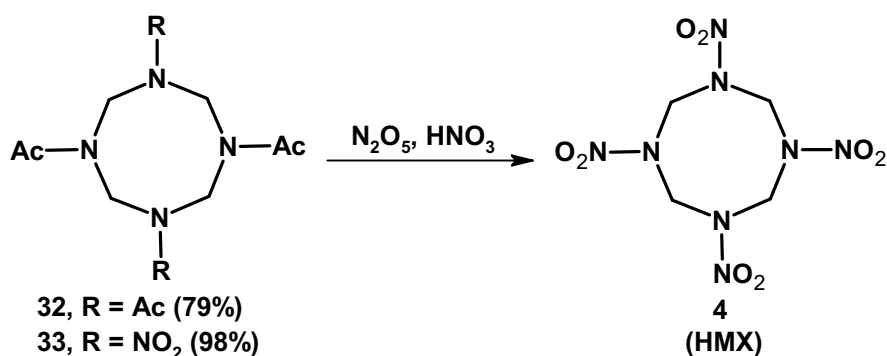
Oblast činidel užívaných při nitrolýze je rozsáhlá a zahrnuje jak koncentrovanou kyselinu dusičnou, tak i anhydridy kyselin v kyselině dusičné, směsi kyselin, oxid dusičný v kyselině dusičné, dusíkaté soli a mnoho dalších [1].

2.3.1 Nitrolýza amidů a jejich derivátů

Substráty, jenž obsahují *N,N*-disubstituovaný amid, mohou podstoupit nitrolýzu, ale u této reakce existují dva způsoby vedoucí k různým produktům, a to k sekundárním nitraminům, které mohou vzniknout rozbitím amidové vazby. Zatímco rozštěpení dalších dvou vazeb C-N vznikají sekundární nitramidy. Existují oba typy reakcí, ale sekundární nitraminy vznikají pouze při nitrolýze *N,N*-disubstituovaných aminů [1].

2.3.1.1 Nitrolýza za kyselých podmínek

Kyselina dusičná a její směs patří k nejvíce používaným činidlům při nitrolýze. Práce Robsona a Reinharta [29, 30] ukázala, že *N,N*-disubstituované amidy ve formě formamidů, acetamidů nebo sulfonamidů obsahují lineární řetězce alkyl skupin, které se ve spojení s acyl skupinou nitrolyzují na odpovídající sekundární nitraminy. Konečným krokem v této reakci je promytí reakční směsi dýmavou kyselinou dusičnou v anhydridu kyseliny fosforečné. Použití kyseliny dusičné v anhydridu kyseliny octové je obecně méně efektivní, ale i tento způsob může vést k vysokým výtěžkům daných nitraminů [29, 30]. U této reakce bylo pozorováno, že alkyl skupiny větvičí se na α uhlíku výrazně snižují výtěžek reakce. Substráty, které obsahují elektronegativní substituent vedle acyl skupiny výrazně snižují výtěžek reakce z důvodu snížení elektronové hustoty na acylovém dusíku. *N,N*-Dialkylmočovina a *N,N*-dialkylkarbamát jsou považovány za nevhodné substráty pro nitrolýzu směsí anhydridu kyseliny a kyseliny dusičné, zatímco *N,N*-dialkylacetamid snadno podstoupí nitrolýzu s kyselinou dusičnou a anhydridem kyseliny. Odpovídající *N*-alkyl-*N,N*-diacylaminy jsou za těchto podmínek k nitrolýze inertní, v důsledku snížení elektronové hustoty na acylovém dusíku [31].

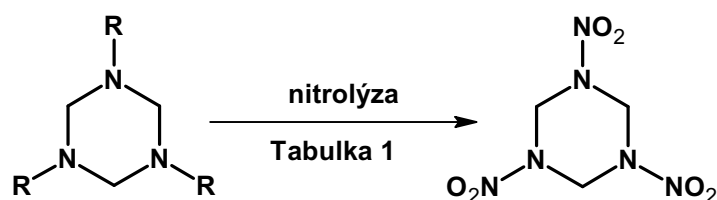


Obrázek 16

Nitrolýza *N,N*-disubstituovaných amidů je jedním z klíčových nástrojů pro syntézu nitraminů jenž jsou součástí energetických materiálů. Současná syntéza vysoce výkonných výbušnin jako je HMX vede přes nitrolýzu hexaminu. Tato syntéza je velice neefektivní,

protože reakce vyžaduje velké množství drahého anhydridu kyseliny octové. Alternativním způsobem syntézy HMX (4) je nitrolýza 1,3,5,7-tetraacetyl-1,3,5,7-tetrazokanu (32) (79%) nebo 1,5-dinitro-3,7-diacetyl-1,3,5,7-tetrazokanu (33) (98%) oxidem dusičným v koncentrované kyselině dusičné [32].

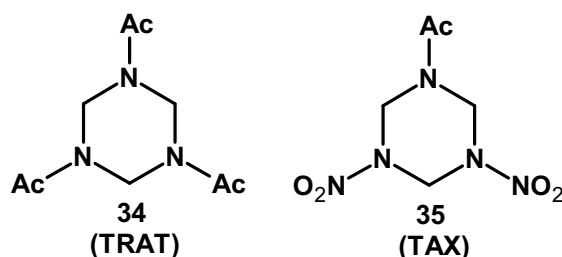
Nitrolýza zahrnující 1,3,5-trisubstituovaný-1,3,5-triazinan je uvedena jako alternativní reakce pro syntézu RDX [33, 34]. Výsledky a rozdíly účinnosti použitých činidel při této reakci jsou uvedeny v tabulce 1. Mezi nejvíce využívané nitrační směsi při této reakci patří koncentrovaná kyselina dusičná, oxid fosforečný s kyselinou dusičnou a anhydrid kyseliny trifluoroctové s kyselinou dusičnou. Derivát acetamidu (34) TRAT se nitrolyzuje upravenou koncentrovanou kyselinou dusičnou, následně je přidán anhydrid kyseliny trifluoroctové s kyselinou dusičnou tak, aby surový produkt obsahoval 1-acetyl-3,5-dinitro-1,3,5-triazinan (TAX) (35). Změnou reakčních podmínek může vzniknout produkt o čistotě až 93 % [34]. Substráty, kde R = alkanoyl se nitrolyzují za vzniku RDX jako jediného výsledného produktu (tabulka 1, řádek 2, 3 a 4) [34]. Deriváty karbamátů odvozené od jednoduchých lineárních alifatických alkoholů jsou známy svojí inertností vůči nitrolýze tak silnou směsí nitrolýzačních činidel jako je kyselina dusičná a oxid fosforečný s kyselinou dusičnou (tabulka 1, řádek 6) [34]. Výsledkem nitrolýzy *tert*-butoxykarbonylu (BOC) je 5% RDX (tabulka 1, řádek 7) [33]. Deriváty sulfonamidů jako je toluensulfonan jsou v tomto konkrétním případě vůči nitrolýze poměrně inertní (tabulka 1, řádek 8).



Tabulka 1: Nitrolýza 1,3,5-trisubstituovaného-1,3,5-triazinanu [34].

	R	Výtěžek RDX v (%)		
		HNO ₃ , P ₂ O ₅	100% HNO ₃	HNO ₃ , TFAA
1	CH ₃ CO	95	15 ^a	80 ^b
2	C ₂ H ₅ CO	80	55	98
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇ CO	60	40	94
4	(CH ₃) ₂ CHCO	50	30	94
5	(CH ₃) ₃ CCO	0	0	15
6	CH ₃ OCO	0	...	0
7	<i>t</i> -BuOCO	5
8	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	0

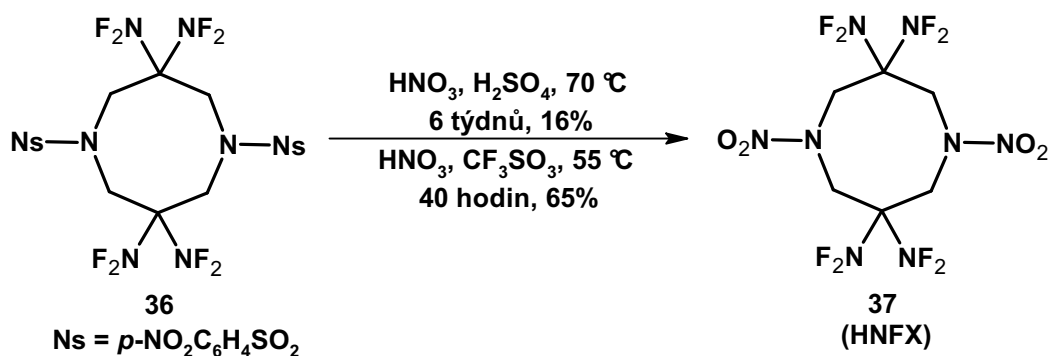
^aSurový produkt obsahuje 25 % TAX (35). ^bSurový produkt obsahuje 4 % TAX (35).



Obrázek 17

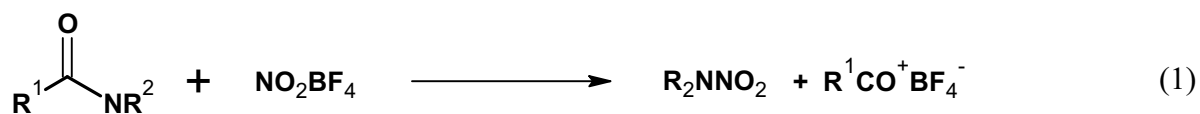
Vysoce výkonná výbušnina ze skupiny nitraminů známá jako CL-20 je syntetizována pomocí dvou fázové nitrolýzy [35, 36]. V prvním kroku se využívá oxid dusičitý nebo tetrafluoroborát nitronia pro nitraci [98]. Druhý krok zahrnuje nitraci vazeb acetamidů a nitrosoaminů již je dosaženo pomocí tetrafluoroborátu nitronia (> 90 %) nebo směsí kyselin a to v rozmezí teplot 75 – 80 °C (93 %) [36].

Indukční účinky mohou výrazně ovlivňovat reaktivitu amidů za účelem nitrolýzy. Chemici Naval Air Warfare Center (NAWC) oznámili extrémní případ s nimž se setkali během syntézy energetické látky známého jako HNFx (37) [37]. Klíčovým krokem této syntézy je zahrnutí velmi obtížné nitrace elektronově deficitní vazby N-nosylu (4-nitrobenzensulfonyl) (36). Nitrolýza pomocí směsí silných kyselin vyžaduje teplotu 70 °C po dobu šesti týdnů, aby bylo dosaženo 16% výtěžku. Stejnou reakci s kyselinou dusičnou a kyselinou trifluoro-methyl hydrogen siřičitou, vyžadující teplotu 55 °C po dobu čtyřiceti hodin k dosažení 65% výtěžku HNFx. NAWC uveřejnila podobný případ nitrolýzy vazby N-nosylu. V této reakci byly zapotřebí nitrační činidlo složené z kyseliny dusičné, kyseliny trifluormethansulfonové a fluoridu antimonického [38].



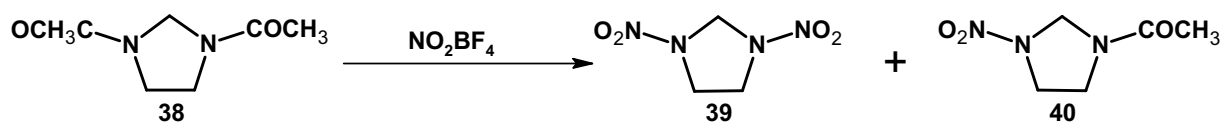
Obrázek 18

2.3.1.2 Nitrolýza pomocí bazických činidel



Obrázek 19

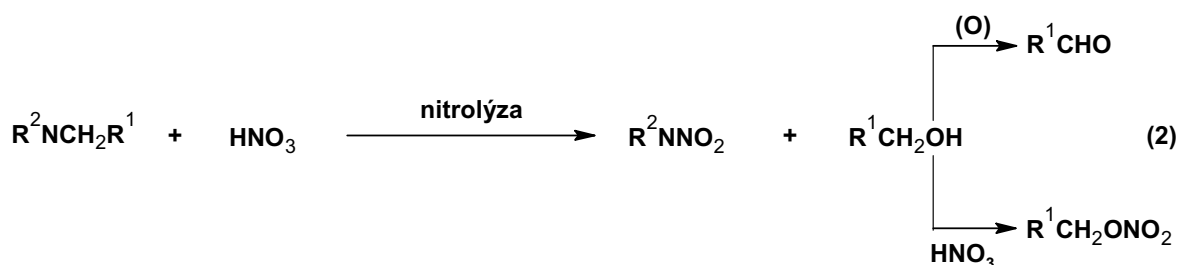
Vhodnou přípravou sekundárních nitraminů je nitrolýza *N,N*-dialkylamidů pomocí nitroniové soli v acetonitrilu nebo v ethylacetátu při teplotě 20°C, při této teplotě je acyl skupina přeměněna na acylium tetrafluoroborát rovnice 1 [39]. Problém může nastat, jestliže použitá sůl je užívána bez toho, aby došlo k jejímu přečištění. Přítomnost nitrosoniových solí může vest přes nitrolýzu až k nitrosoaminům. Při užití tetrafluoroborátu nitronia v acetonitrilu byly získány výtěžky sekundárních nitraminů okolo 90 % [39]. Při použití odpovídajícího acetamidů je výtěžek di-*n*-butylnitraminu 82 % [21].



Obrázek 20

N,N'-Diacetylimidazol (38) je promýván tetrafluoroborátem nitronia. Výtěžek této reakce je buď *N,N'*-dinitroimidazolidin (39) nebo *N*-acetyl-*N'*-nitroimidazolidin (40) záleží na stechiometrických a reakčních podmínkách [40]. *N,N'*-diacetylmethylamin je inertní vůči činidlům jako je anhydrid kyseliny trifluoroctové s kyselinou dusičnou, ale může být nitrován pomocí nitroniové soli. Tímto způsobem vznikne alky-*N,N*-dinitramin [40]. Nitrolýza *N*-alkylamidů pomocí tetrafluoroborátu nitronia je větší problém vzhledem k nestabilitě primárních nitraminů, které se uvolňují během reakce za přítomnosti silné kyseliny [41].

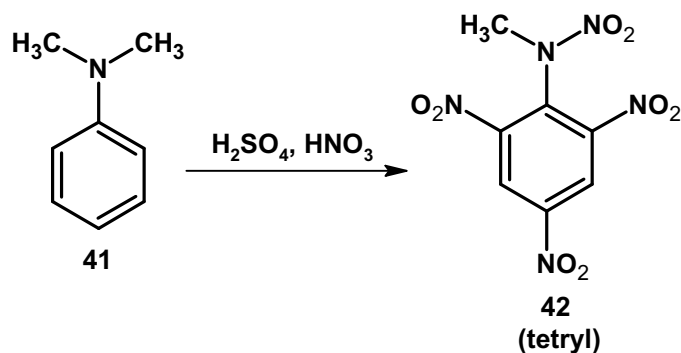
2.3.2 Nitrolýza vazby N-alkyl



Obrázek 21

Nitrolýza terciárních aminů ve formě *terc*-butylaminu a methyldiaminu se užívá k syntéze nesčetného množství polynitraminů, jenž patří k základům mnoha energetických materiálů. V této reakci se štěpí vazba mezi N-C, což vede ke vzniku sekundárních nitraminů a alkoholu. Po rozštěpení vazby N-C obvykle nastává *O*-nitrace nebo oxidace záleží na reakčních podmínkách rovnice 2. Snadnost, se kterou nitrolýza probíhá, závisí na stabilitě vyloučeného alkylového karbokationtu. V důsledku toho jsou *terc*-butyl a iminový kationt z methyldiaminu dobře odstupující skupiny [1].

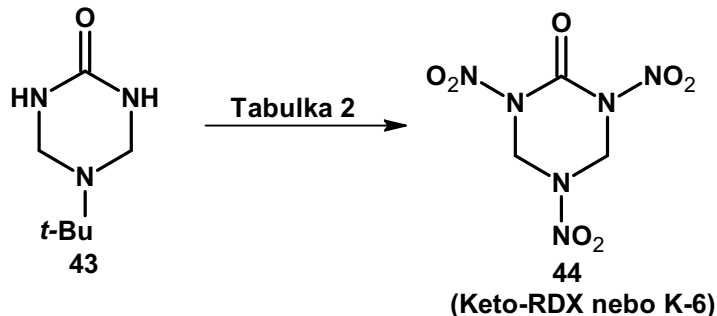
Terciární aminy obsahují pouze primární nebo sekundární funkční alkylovou skupinu, což vede k potlačení nitrolýzy změnou reakčních podmínek, především reakční teploty. Reakce kyseliny dusičné a anhydridu kyseliny octové s terciálním alkylaminem obsahující primární a sekundární alkylovou skupinu, vede obvykle ke vzniku odpovídajících nitrosoaminů jako hlavního produktu [42]. I když nitrosoaminy mohou být oxidovány až na odpovídající nitraminy, pro jejich vysokou toxicitu je jejich vznik nežádoucí [43].



Obrázek 22

Důležitou výjimkou je syntéza vysoce účinné výbušniny známé jako tetryl (42), jenž se připravuje reakcí *N,N*-dimethylanilinu (41) s kyselinou dusičnou a anhydridem kyseliny octové v kyselině dusičné [44]. V této reakci je kruh nitrován na 2,4-dinitro-*N,N*-dimethylanilin, poté následuje štěpení vazby N-CH₃ za vzniku funkční nitraminové skupiny; další nitrace jádra vede ke vzniku tetrylu.

Při nitrolýze terciárních aminů obsahujících skupinu *terc*-butyl vznikají s velkou výtěžností odpovídající sekundární nitraminy. Skupina *terc*-butyl je využívána jako blokující skupina při Mannichově kondenzaci polynitroalkánů s aminy a formaldehydem. Díky této blokaci se zabrání případné kondenzaci, která by vedla ke směsi složitých produktů nebo dokonce k polymerizaci. Výsledkem Mannichovi kondenzace, u které se využívá *terc*-butyl je mnoho polynitroderivátů alifatických aminů, u kterých *terc*-butyl blokuje funkční aminoskupinu [1].



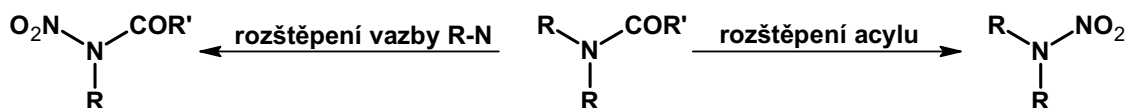
Tabulka 2: Vliv nitračních činidel na výtěžek Keto-RDX [33].

Nitrolizační činidlo	Výtěžek (%)
TFAA, N ₂ O ₅ , HNO ₃	57
TFAA, 100% HNO ₃	43
Ac ₂ O, 100% HNO ₃	57
Ac ₂ O, 90% HNO ₃	21
Ac ₂ O, 70% HNO ₃	0
H ₂ SO ₄ , HNO ₃	0
NO ₂ BF ₄	40

Lear se svými spolupracovníky [45] připravili cyklický nitramid Keto-RDX, nitrolýzou a následnou nitrací 2-oxa-5-*terc*-butyltriazinu. Keto-RDX nachází uplatnění jako velice silná

výbušnina. Pagoria se svými spolupracovníky [33, 46] zahrnul ve své práci vliv odlišných nitračních činidel na výtěžnost Keto-RDX. Výsledky daného studia uvádí tabulka 2.

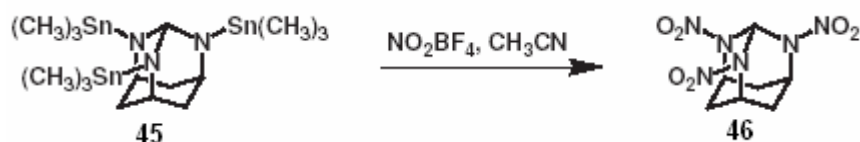
2.4 Štěpení dalších dusíkatých vazeb



Obrázek 23

V předcházejících kapitolách jsme hovořili o nitrolýze N,N'-dialkylamidů jako o běžné přípravě sekundárních nitraminů, obzvláště je-li původní amin příliš zásaditý, aby umožnil přímou N-nitraci. Tento způsob přípravy je velice úspěšný, ale má své nedostatky, zahrnující nitrolýzu vazby C-N a ostatních vazeb mimo acylové skupiny. To vede k menším výtěžkům a ke snížení kvality výsledných produktů. Jako vedlejší produkt nitrolýzy amidů vzniká dusičnanový acyl, který představuje zvýšení rizika při manipulaci. Stejný problém se vyskytuje u syntézy vysoce výbušného HMX, který vzniká nitrací DADN [47]. Tento problém se částečně připisuje snížení elektronové hustoty na atomu dusíku v důsledku schopnosti acyl skupiny silněji přitahovat elektrony. V důsledku toho jsou některé acyl deriváty polycyklických polyaminů inertní nebo extrémně pomalé co se týče nitrolýzy.

Nitrolýza *tert*-butyl substituovaných aminů s oxidem dusičným v kyselině dusičné řeší mnoho problémů. Nicméně tyto substráty nejsou vždy přístupné prostřednictvím obvyklých způsobů kondenzace. Kyselé činidla nejčastěji využívané při této reakci nejsou vždy vhodná pro substráty, jenž obsahují kyselou funkční skupinu nebo lehce oxidující funkční skupinu [1].



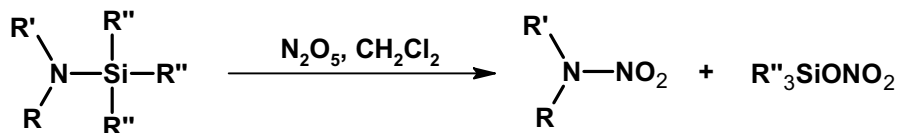
Obrázek 24

Když nejde nitrolýza amidů běžnými postupy je vhodné upravit atom dusíku tak, aby byl více přístupný k elektrofilní reakci a touto úpravou usnadnit průběh nitrolýzy. Zmíněnou úpravou by mělo být dosaženo toho, že atom dusíku přijme elektron od jiné skupiny. Jako je tomu u nitrolýzy stannylaminu (45) [35]. Štěpení vazby mezi N-P je popisováno u HMPA, který reaguje s kyselinou dusičnou za vzniku dimethylnitraminu. Při této reakci vznikají nečistoty ve formě nitrosoaminů [48].

Jestliže u podobných reakcí použijeme atom křemíku ve formě silylaminu, tak mnohem více usnadníme průběh reakce. Olah se svými spolupracovníky [49] popisují štěpení N-silikonové sloučeniny za přítomnosti tetrafluoroborátu nitronia. Touto cestou, jenž je známa jako nitrodesilykace jsou připravovány dimethylnitramin, diethylnitramin, N,N'-dinitropiperazin a N-nitromorpholin. Podobným způsobem probíhá syntéza

N-nitrotriazolu za použití odpovídajícího derivátu *N*-trimethylsilylu a dusité soli. Tento způsob přípravy umožní kyselým činidlům snadný přesun nitroskupiny [49].

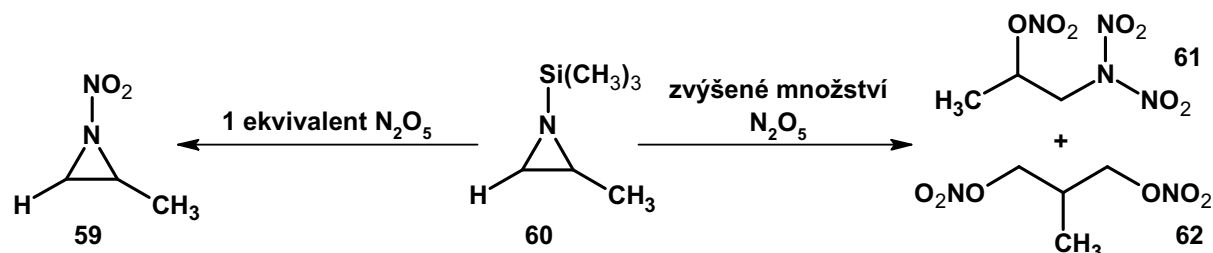
Millar a Philbin využili nitrodesilylaci silylaminů pomocí oxidu dusičného k syntéze nitraminů a jejich derivátů. Tyto reakce, které se týkají dusíkového atomu ve vazbě s křemíkem Si-N a následného štěpení této vazby jsou prováděny v metylenchloridu při teplotě nižší než je laboratorní. Reakce s trimethylsilylaminem přináší vysoké výtěžky bez nečistot tabulka 3 [50].



Tabulka 3: Syntéza nitraminů, nitramidů a nitromočoviny pomocí nitrodesilylace *N*-trimethylsilylu oxidem dusičným [50].

	<i>Substrát</i>	<i>Produkt</i>	<i>Výtěžek (%)</i>
1	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \quad (47) $	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{N} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \quad (48) $	78
2	$ \begin{array}{c} i\text{-Bu} \\ \\ \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ i\text{-Bu} \end{array} \quad (49) $	$ \begin{array}{c} i\text{-Bu} \\ \\ \text{N} - \text{NO}_2 \\ \\ i\text{-Bu} \end{array} \quad (50) $	87
3	$ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si} - \text{N} \text{---} \text{piperidine} \text{---} \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (51) $	$ \text{O}_2\text{N} - \text{N} \text{---} \text{piperidine} \text{---} \text{N} - \text{NO}_2 \quad (52) $	91
4	$ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si} - \text{N} \text{---} \text{piperazine} \text{---} \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (53) $	$ \text{O}_2\text{N} - \text{N} \text{---} \text{piperazine} \text{---} \text{N} - \text{NO}_2 \quad (54) $	69
5	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (55) $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{N} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (56) $	79
6	$ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si} - \text{N} \text{---} \text{piperidin-2-one} \text{---} \text{N} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (57) $	$ \text{O}_2\text{N} - \text{N} \text{---} \text{piperidin-2-one} \text{---} \text{N} - \text{NO}_2 \quad (58) $	82

S velkou výtěžností se můžeme setkat u nitraminů, jejichž atom dusíku je stericky bráněn jako je to u di-*iso*-butylnitraminu (50) (tabulka 3, řádek 2). Významnou reakcí je syntéza *N,N'*-dinitrohexahydropyrimidinu (54) z odpovídajícího disilylaminu (53) (tabulka 3, řádek 4). Tato sloučenina se dříve syntetizovala štěpením vazby dusíku v *N,N'*-dinitrosohexahydropyrimidinu za přítomnosti oxidu dusičného v kyselině dusičné s výtěžkem 30 %. Nízká výtěžnost této reakce je zapříčiněna tím, že silylová skupina obsahuje sekundární a terciární alkyl skupiny jako je tomu u TIPS a TBDMS. Dobré výtěžky v této reakci jsou zaznamenány u sekundárních nitramidů a nitromočoviny z odpovídajících TMS derivátů (tabulka 3, řádek 5 a 6) [50].



Obrázek 25

Produktem reakce silylaziridinu (60) s jedním ekvivalentem oxidu dusičného v metylenchloridu je *N*-nitroaziridin (59), zatímco s nadbytkem oxidu dusičného vzniká směs *N,N*-dinitroamin-nitrátu (61) a dinitrátového esteru (62) [50].

Nitrodesilylace za pomoci oxidu dusičného je důležitý způsob přípravy nitraminů, které jsou základní složkou moderních výbušnin. Výbušniny založené na nitraminech nemají negativní dopad na životní prostředí. Za předpokladu, že jsou zachovány bezvodé podmínky (oxid dusičný se připravuje ozonolýzou oxidu dusitého), je tato reakce vhodná k syntéze produktů, jejichž funkční skupina je citlivá na nízké pH. Trimethylsilyl je prekurzor, který se dá připravit reakcí chlortrimethylsilanu v přítomnosti triethylaminu a silné aminové báze. Slabší aminová báze a směs amidu a močoviny vyžadují lithiaci s alkylem lithia. Použitá činidla jsou před reakcí promývána chlorosilanem [51].

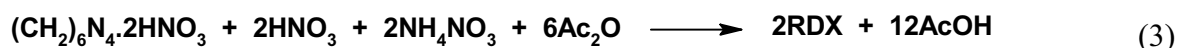
2.5 Syntéza RDX

1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan označován jako Cyclonit, Hexogen, ale známější především pod názvem RDX, za jehož objevitele je považován Henning [52]. V současnosti patří mezi nejdůležitější vojenské trhavin. Vysoký tříštivý efekt RDX a vysoká stabilita, která je zapříčiněna nízkou citlivostí na náraz a tření, oproti jiným výbušninám vytváří žádaný sekundární výbuch a proto se užívá jako komponenta v jiných trhavinách jako je Composton B, Torpex, Cyclotols, HBX, PTX-1 a v plastických trhavinách C-4, Semtex-H a jiných. Nejběžnější přípravou RDX je nitrolýza hexaminu. Tato syntéza patří mezi jedny z nejvíce studovaných reakcí energetických materiálů. HMX jako vyšší homolog je běžně připravován stejnou cestou jako RDX, ale vzniklý HMX se bere jako nečistota. Jestliže se RDX bude využívat jako výbušnina je přítomnost HMX nežádoucí. Mezi další nežádoucí nečistoty, patří komplex lineárních nitramin-nitrátů vzniklých při této syntéze. Tyto nečistoty negativně zvyšují dopad na citlivost vůči nárazu a termální stabilitu. Jestliže koncentrace nečistot v reakční směsi je nižší než koncentrace RDX může se reakční směs podrobit hydrolýze vařící vodou. Tento proces známý jako „odplynění“ uvolní těkavé toxiny, jako jsou oxidy dusíku

a formaldehyd. Studie ukázaly, že lineární nitramin-nitráty jsou produkovány, jakmile se změní podmínky nitrolýzy a to se může projevit na vlastnostech RDX [53].

2.5.1 Nitrolýza hexamin-dinitrátu kyselinou dusičnou, dusičnanem amonným a anhydridem kyseliny octové

Za objeviteli této reakce jsou nezávisle na sobě považováni pánové Both Köffler [54], Německo (1943) a Bachman [55, 56], US (1941). V Německu je tato syntéza známá pod zkratkou KA-proces. Tato reakce je mnohem více účinná než příprava RDX nitrací hexaminu kyselinou dusičnou. Jestliže hexamin neobsahuje dostatečné množství dusíku pro jeho doplnění, se jako činidlo používá dusičnan amonný. Průběh reakce můžeme sledovat v rovnici 3.



Obrázek 26

Zvláštností na KA-procesu je, že reakce probíhá při teplotě 60 – 80 °C. O roztocích kyseliny dusičné a anhydridu kyseliny octové je známo, že při práci o teplotách, které přesahují laboratorní teplotu může dojít k utajenému varu a následnému úniku kapaliny mimo nádobu. Jakmile je roztok nasycený dusičnanem amonným, začne z nádoby unikat kyselina dusičná, v ten moment může být přidán zahřátý roztok anhydridu kyseliny octové, aniž by došlo k úniku kapaliny z nádoby. Jelikož reakce probíhá, za zvýšené teploty musí se brát v úvahu, že reakční směs bude obsahovat zbytky nezreagovaných složek. Hexamin užitý v této reakci je ve formě krystalků dinitrátové soli, která vzniká jako krystalická sůl přidáním nasyceného vodného roztoku hexaminu do koncentrované kyseliny dusičné při teplotě < 15 °C. Použitý hexamin-dinitrát v této reakci zredukuje množství kyseliny dusičné potřebné pro nitrolýzu [55, 56].

Jelikož se v KA-procesu užívá směs tří činidel, a to anhydridu kyseliny octové, roztoku dusičnanu amonného a kyseliny dusičné je nutné pracovat pomalu a činidla do reakční nádoby, která je předehřátá na 60 – 80 °C přidávat po malých dávkách a současně. Po ukončení reakce je směs ochlazená na 50 – 60 °C a vzniklé RDX je filtrováno a průběžně promýváno kyselinou octovou. Tímto procesem se získá produkt, jehož bod tání přesahuje 2 °C, ale i tak výsledný produkt obsahuje řadu nečistot, mezi něž patří jako vedlejší produkt 10% HMX. Ředění reakční směsi vodou před odstraněním RDX podporuje vznik nesčetného množství nestabilních lineárních nitramin-nitrátů. Za předpokladu, že jeden mol hexamin-dinitrátu produkuje dva moly RDX je běžná výtěžnost KA-procesu je kolem 75 – 80 % RDX [55, 56].

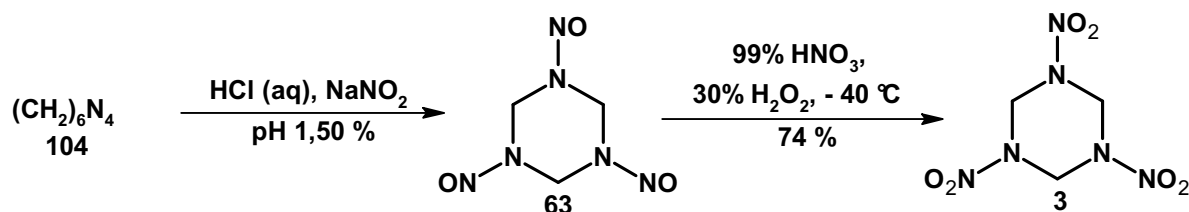
2.5.2 Nitrolýza hexaminu dusičnanem amonným a kyselinou dusičnou



Obrázek 27

Metoda je známá jako K-proces po svém objeviteli Köfflerovi [54]. Jako u rovnice 3, tak i při této reakci se používá dusičnan amonný, aby kompenzoval nedostatek dusíku v hexaminu. Podle rovnice 4 je na dva moly RDX je zapotřebí jeden mol hexaminu, jako je tomu u KA-procesu. Při přidávání dusičnanu amonného do kyseliny dusičné je třeba dbát zvýšené pozornosti na probíhající oxidační reakci. Ve skutečnosti tato nitrolytická reakce probíhá za zvýšené teploty a to při konstantní teplotě 80 °C, která musí být zachována po celou dobu reakce. Na základě toho, že jeden mol hexaminu produkuje dva moly RDX je přibližný výtěžek reakce kolem 90 % RDX.

2.5.3 Nitroso – oxidace/nitrolýza hexaminu



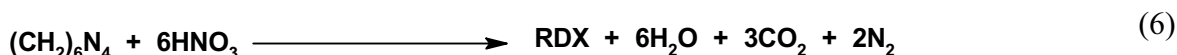
Obrázek 28

Jestliže výsledný produkt RDX bude využíván jako výbušnina, tak přítomnost HMX jako nečistoty není vadou. Při potřebě analyticky čistého RDX se z přímé syntézy stává syntéza nepřímá. Takovou reakcí je oxidace 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazinu směsí peroxidu vodíku v kyselině dusičné při teplotě nižší než laboratorní. Výtěžek analyticky čistého RDX je 74 % bez obsahu HMX. Stejná reakce byla popsána s třemi ekvivalenty 25% roztoku oxidu dusičného v koncentrované kyselině dusičné s výtěžkem 32 % [57]. 1,3,5-Trinitroso-1,3,5-triazin je dobře připravitelný reakcí hexaminu s kyselinou dusitou při nízkém pH [58]. 1,3,5-Trinitroso-1,3,5-triazin je sám o sobě účinnou výbušninou, ale vyznačuje se nízkou chemickou stabilitou.

2.5.4 Příprava RDX pomocí hexaminu a kyseliny dusičné

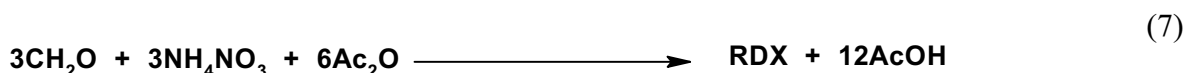
Tuto metodu výroby jako první popsal Hertz [59] a později i Hale [60]. Hexamin se smíchá s dýmavou kyselinou dusičnou, která je zbavena zbytků kyseliny dusité. Reakce probíhá při teplotě okolo 20 – 30 °C a vznik RDX se urychli, jestliže je reakční směs ponořena do studené vody. Ale tento proces není příliš efektivní, protože některé methylové a dusíkaté skupiny z hexaminu nenachází uplatnění ve struktuře RDX. Proces nitrolýzy je komplex reakcí, při kterých se uplatňuje formaldehyd a další fragmenty, které během reakce oxidují za přítomnosti kyseliny dusičné. Tyto ne příliš vhodné podmínky si žádají, až osm krát větší množství kyseliny dusičné oproti stechiometrii, aby bylo dosaženo optimálního výnosu.

Stechiometrické uspořádání Halovi nitrolýzy závisí na reakčních podmínkách, ale i tak se předpokládá, že stechiometrické poměry jsou v souladu s rovnicí 5 a 6 [60, 54]. Na základě předpokladu, že z jednoho molu hexaminu vzniká jeden mol RDX je běžný výtěžek Halovi nitrolýzy kolem 75 – 80 % RDX.



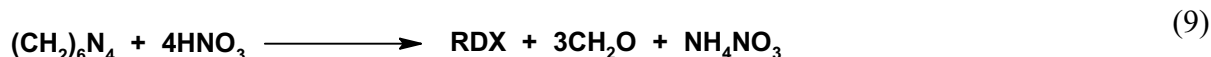
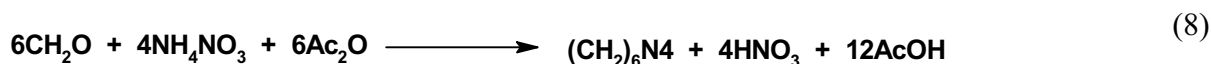
Obrázek 29

2.5.5 Reakce paraformaldehydu s dusičnanem amonným za přítomnosti anhydridu kyseliny octové



Obrázek 30

Paraformaldehyd společně s dusičnanem amonným je dehydratován za přítomnosti anhydridu kyseliny octové v reakci nazývané jako E-metoda po svém objeviteli, jímž je M. Ebele [54]. Ross a Schiessler [61] popisují nezávisle na sobě stejnou reakci. Reakce probíhá dle stechiometrických poměrů uváděných v rovnici 7. Studie prováděné Wrigthem a jeho spolupracovníky a později Winklerem ukazuje [62], že reakce probíhá ve dvou krocích, které jsou znázorněny v rovnicích 8 a 9.

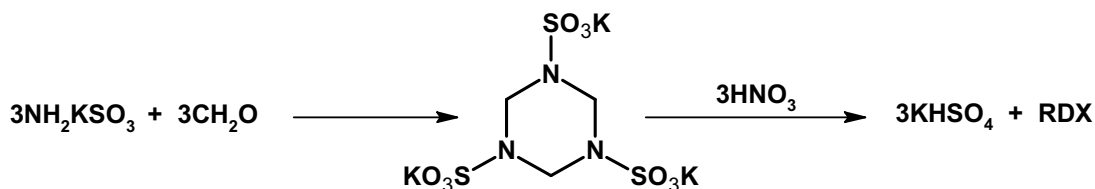


Obrázek 31

Tato metoda výroby RDX je poměrně dražší než jiné způsoby, protože je zapotřebí relativně velké množství používaného anhydridu kyseliny octové. Nicméně při syntéze RDX se u této metody nevyužívá kyselina dusičná a proto je považována za nejbezpečnější způsob přípravy. Nebezpečnost daného procesu spočívá v tom, že reakce nezačne dřív, než jsou přidána reakční činidla. V reakční směsi může dojít také k nahromadění nezreagovaných látek. Z bezpečnostních důvodů je paraformaldehyd a dusičnan amonný přidáván do předem

zahřátého anhydridu kyseliny octové. Katalytické množství katalyzátoru, jímž je fluorid boritý (~0.4 %) je přidáváno na začátku reakce. Pozdější zahájení reakce při laboratorní teplotě snižuje podíl nežádoucích *N*-acetyl lineárních nitraminů vznikajících během reakce. Nízké pH reakční směsi zvyhodňuje tvorbu HMX jako vedlejšího produktu (~6 % HMX na množství vzniklého RDX). Výtěžek reakce, jenž popisuje rovnice 7 je až 80 % RDX [54, 61, 62].

2.5.6 Reakce kyseliny siřičité, formaldehydu a kyseliny dusičné



Obrázek 32

Tento jedinečný způsob přípravy známý jako W-metoda je připisován Wolframovi [54]. Tato reakce zahrnuje kondenzaci draselné soli kyseliny siřičité s formaldehydem, jenž tvoří heterocyklický komplex. Pak následuje promytí směsi kyselinou dusičnou. Extrémní citlivost hydrolyzy znamená, že podmínky nitrolýzy musí být upraveny použitím bezvodého oxidu sírového [54] nebo oxidu fosforečného [63], jenž je rozpuštěn v dýmavé kyselině dusičné. Výtěžek W-metody je 80 – 90 %.

2.5.7 Reakce hexaminu s oxidem dusičným

Nitrolýza hexaminu se 40 ekvivalenty 25% roztoku oxidu dusičného probíhá v koncentrované kyselině dusičné v tetrachlormetanu při teplotě -20°C. Výtěžek reakce je 57% RDX. Vzniklé RDX neobsahuje HMX což bylo dokázáno NMR spektroskopií (více jak 95% čistota vzniklého RDX) [57].

2.5.8 Nitrolýza 1,3,5-triacetyl-1,3,5-triazinu

Acetolýza hexaminu prokázala rozdílné způsoby jak získat cyklické polyamidy. 1,3,5-triacetyl-1,3,5-triazin (TRAT) byl syntetizován s výtěžkem 63 % při pouhém zahřátí hexaminu s anhydridem kyseliny octové na teplotu 98 °C. Analogicky se dá připravit velké množství acyl derivátů, když se do reakční směsi místo anhydridu kyseliny octové přidá libovolný anhydrid kyseliny [64].

Současné průmyslové metody výroby RDX, Bachmannovým procesem počínaje mají spoustu nedostatků, ale za to vysokou výtěžnost. Pokud nedosahují dostatečných výtěžků, jen obtížně je nahradíme alternativními postupy. Gilbert se svými spolupracovníky informoval [34] o studiu zkoumající nitrolýzu série 1,3,5-trisubstituovaných-1,3,5-triazinů pro přípravu RDX. V řadě, která zahrnuje sulfonamidy, amidy a karbamáty, kde R = alkanoyl (acylamin) je nitrolýza efektivní. Tyto reakce jsou diskutovány v sekci 2.3.1.1 a znázorněny v tabulce 1.

2.6 Metody studia mechanismu iniciačních reakcí EM

V posledních letech je značná pozornost směřována k aplikaci chemických výpočetních metod (*in silico*) k vyhodnocení energetických materiálů [65, 66]. Kromě určování výbušných

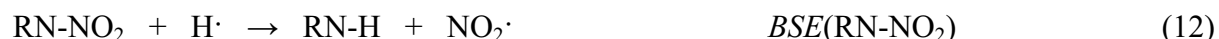
vlastností jako je detonační teplo, rychlost a citlivost se studium přednostně zaměřuje na průběh iniciačních reakcí. Je všeobecně známo, že podstatnou roli v iniciačních reakcích hraje nitroskupina [67, 68]. Homolytická disociace vazby N-NO₂ reprezentuje primární proces štěpení, jenž je zapříčiněn působením termického účinku nebo elektrickým výbojem. Po vyhodnocení iniciačních procesů jsou tyto výsledky porovnávány s nízko-teplotní dekompozicí a s detonačními charakteristikami polynitro sloučenin.

V případě polynitro sloučenin jako jsou cyklické nitramidy je štěpení vazby N-NO₂ charakterizováno vazebnou homolytickou energií *BDE*(RCON-NO₂) [69, 70]. Teoretické výpočty homolytické energie *BDE* jsou značně ovlivněny nepřímým působením elektronové korelace. V současnosti nejvíce používanou metodou je DFT B3LYP model s bázemi typu 6-31G. Při použití bází 6-31G(d,p) a 6-311+G(d,p) poskytuje DFT metoda mnohem lepší popis *BDE* ve srovnání s modelem Hartreeovým-Fockovým a blíží se metodě MP2 [71, 72]. Tento postup výpočtu, založený na koncepci isodesmických reakcí, byl použit pro odstranění efektů elektronové korelace [19,20]. Největšího využití nachází tento postup při studiu vazebných separačních reakcí, energie proton-transferových reakcí, absolutní a relativní aciditě, ke studiu substitučních efektů v kyselém a zásaditém prostředí [74-76] a také k potlačení efektu elektronové korelace doprovázejícího homolytickou disociaci vazby. Aplikace isodesmické reakce k popisu štěpení vazby N-NO₂ vedl k formulaci vazebné disproportionační energie *DISP*(N-NO₂) za pomoci následující série reakcí:

Rovnice 10 a 11 popisují vazebnou homolytickou disociační energii *BDE* převážně u daných nitraminů RN-NO₂ a příslušných aminů RN-H.



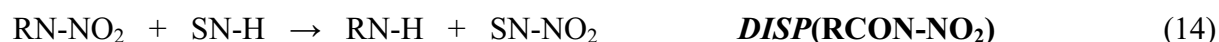
Rozdíl mezi rovnicemi 10 a 11 popisuje isodesmickou reakci, která je znázorněna v rovnici 12 a označena jako homolytická vazebná separační energie *BSE*(RN-NO₂)



Stejnou sekvenci disociačních reakcí podstoupí standardní nitraaminová molekula SN-NO₂ a amin SN-H a touto reakcí je vyjádřena homolytická vazebná separační energie *BSE*(SN-NO₂), rovnice 13.



Konečný rozdíl vaz. homolytických separačních energií *BSE*(RN-NO₂) – *BSE*(SN-NO₂) reprezentuje isodesmickou reakci, která je označena jako vazebná disproportionační energie *DISP*(N-NO₂) rovnice 14, která se rovná rozdílu rovnic 10 a 13.



Použití neutrální molekuly v rovnici 14 se zaručí, že výsledek není ovlivněn elektronovou korelací vazebné disproporcionační energie $DISP(\text{N-NO}_2)$. Z rozdílu mezi teoretickou kalkulací struktur s nespárovanými elektrony a neutrálních molekul je patrné, že novější způsob je pro tento účel nejvhodnější.

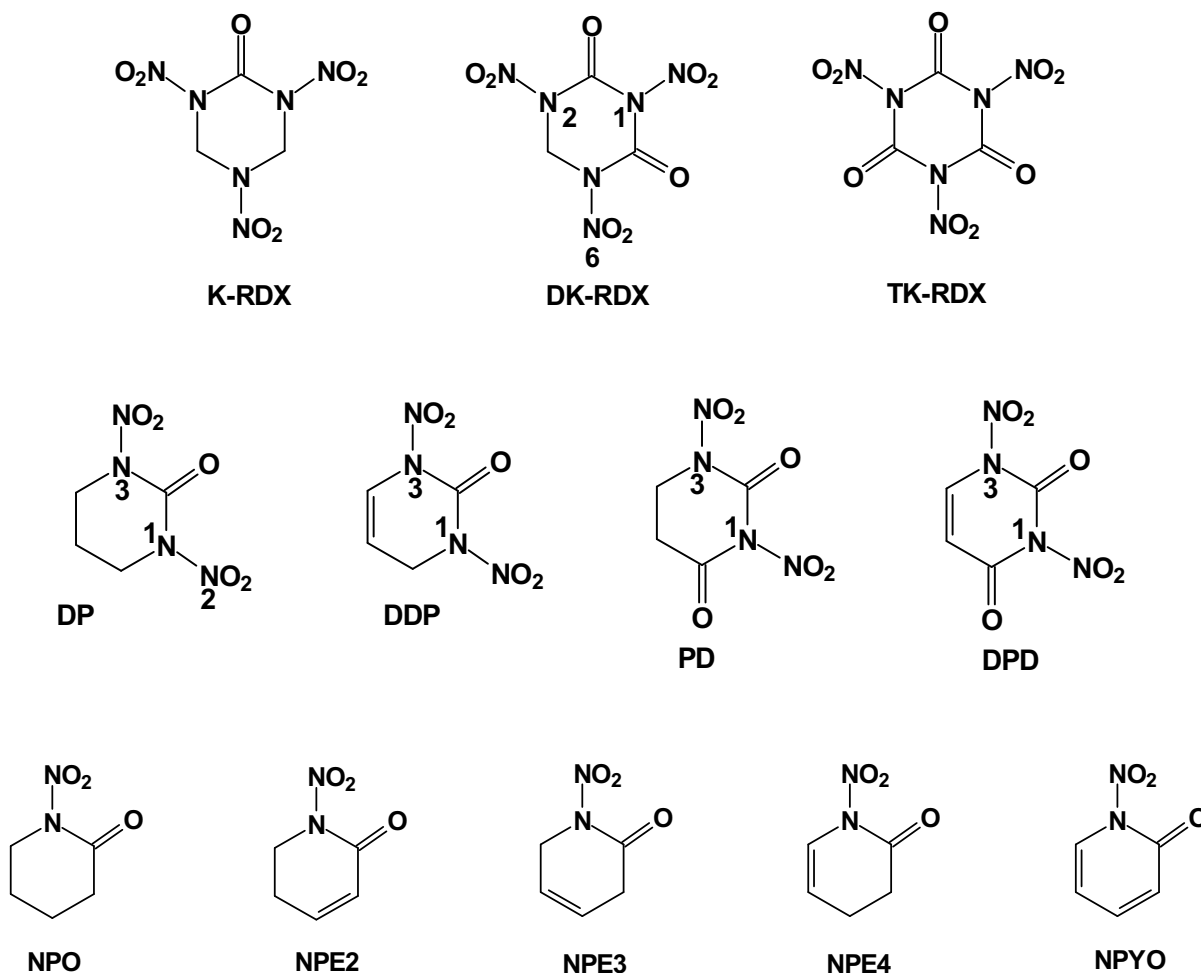
3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem práce je studium explosivních vlastností cyklických nitramidů na kvantově chemické úrovni. Na základě literární rešerše v Chemical Abstracts budou navrženy modelové struktury cyklických nitramidů, obsahujících několik $\mathbf{R-(N-NO_2)-(C=O)-R}$, $\mathbf{(C=C)-(N-NO_2)-(C=O)}$ nebo $\mathbf{(C=O)-(N-NO_2)-(C=O)}$ strukturních jednotek, které umožní detailně posoudit závislosti struktury nitramidů na jejich reaktivitu během primárního iniciačního kroku – homolytické disociace $\mathbf{N-NO_2}$ vazby. Jako měřítko její pevnosti budou použity kvantově chemicky vypočtené homolytické vazebné disociační energie $BDE(\text{RCON-NO}_2)$ a alternativní homolytické vazebné disproportionační energie $DISP(\text{RCON-NO}_2)$. Pro popis detonačních vlastností nitramidů budou použity vypočtené detonační rychlosti D a detonační tepla Q_{det} . Konečně pro detailní popis elektronové distribuce v molekulách studovaných nitramidů budou použity celkové náboje $Q(\text{NO}_2)$ příslušných nitroskupin. Konečným krokem bude korelační zpracování získaných výsledků, které poskytne detailnější popis iniciačních mechanismů rozkladu energetických materiálů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Kvantově chemické výpočty

Ke studiu iniciačních mechanismů rozkladu cyklických nitramidů obecného vzorce $-(C=O)-RN-NO_2$ bylo použito celkem 12 modelových sloučenin, jejichž chemické strukturní vzorce a IUPAC názvy s odpovídajícími zkratkami a číslováním jsou uvedeny níže:



K-RDX 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan-2-on, **DK-RDX** 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan-2,4-dion, **TK-RDX** 1,2,3-trinitro-1,3,5-triazinan-2,4,6-trion, **DP** 1,3-dinitrotetrahydropyrimidin-2(1H)-on, **DDP** 1,3-dinitro-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-on, **PD** 1,3-dinitrodihydropyrimidin-2,4(1H,3H)-dion, **DPD** 1,3-dinitropyrimidin-2,4(1H,3H)-dion, **NPO** 1-nitropiperidin-2-on, **NPE2** 1-nitro-5,6-dihydropyridin-2(1H)-on, **NPE3** 1-nitro-3,6-dihydropyridin-2(1H)-on, **NPE4** 1-nitro-3,4-dihydropyridin-2(1H)-on, **NPYO** 1-nitropyridin-2(1H)-on.

Pro výpočet vazebné disociační energie $BDE(RCON-NO_2)$ a disproportionační energie $DISP(RCON-NO_2)$ bylo užito metody DFT B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p). Pro dané metody bylo vybráno 12 nitramidů, jež byly strukturně optimalizovány nejdříve jako nitramidy $RCON-NO_2$ a následně jako příslušné amidy $RCON-H$. Tyto nitramidy byly počítány při normálním režimu nastavení, aby bylo možné vyloučit zdánlivé frekvence pro zbývající vibrační stupeň volnosti. Elektronový náboj samotné nitroskupiny byl počítán Mullikenovou populační analýzou elektronové hustoty B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p). K příslušným výpočtům byl použit software Spartan'04.

Vypočtené hodnoty optimalizovaných struktur $E(RCON-NO_2)$, $E(RCON\cdot)$ a $E(RCON-H)$ jsou uvedeny v tabulce 4. Hodnoty velikosti nábojů jednotlivých atomů v nitroskupině jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 4: Vypočtené DFT B3LYP/6-311+G(d,p) celkové energie optimalizovaných struktur studovaných nitramidů (a.u.).

<i>Nitramidy</i>	<i>E(RCON-NO₂)</i> <i>a.u.</i>	<i>E(RCON·)</i> <i>a.u.</i>	<i>E(RCON-H)</i> <i>a.u.</i>
K-RDX	-971,708482	-766,511351	-767,195378
DK-RDX(1)	-1045,744975	-840,544226	-841,245029
DK-RDX(2)	-1045,744975	-840,546802	-841,232561
TK-RDX	-1119,772820	-914,582297	-915,287489
DP	-751,141906	-545,944680	-546,623967
DDP(1)	-749,907391	-544,712113	-545,391694
DDP(3)	-749,907391	-544,735999	-545,396364
PD(1)	-825,183684	-619,979636	-620,680096
PD(3)	-825,183684	-619,985461	-620,667675
DPD(1)	-823,956900	-618,742941	-619,453855
DPD(3)	-823,956900	-618,775272	-619,450952
NPO	-530,567769	-325,362410	-326,045050
NPE2	-529,340026	-324,135278	-324,815440
NPE3	-529,335342	-324,131334	-324,814094
NPE4	-529,338075	-324,156542	-324,819552
NPYO	-528,124588	-322,920725	-323,614312

Tabulka 5: Vypočtené DFT B3LYP/6-31+G(d,p) náboje na atomech dusíku a kyslíku příslušných nitroskupin (e).

<i>Nitramidy</i>	<i>Mulliken</i>		
	<i>q O</i>	<i>q O</i>	<i>q N(NO₂)</i>
K-RDX	-0,386213	-0,325738	0,676948
DK-RDX(1)	-0,274104	-0,291222	0,630705
DK-RDX(2)	-0,380225	-0,328626	0,687886
TK-RDX	-0,304946	-0,304946	0,706549
DP	-0,390999	-0,332189	0,654701
DDP(1)	-0,391447	-0,341402	0,672311
DDP(3)	-0,333432	-0,385505	0,670164
PD(1)	-0,292041	-0,297339	0,620957
PD(3)	-0,327346	-0,383516	0,661130
DPD(1)	-0,296157	-0,293236	0,634471
DPD(3)	-0,312450	-0,366164	0,684738
NPO	-0,350432	-0,398964	0,647969
NPE2	-0,346240	-0,401074	0,643262
NPE3	-0,349966	-0,398508	0,655875
NPE4	-0,349899	-0,392726	0,651145
NPYO	-0,387175	-0,327035	0,674339

4.2 Výpočet detonačních parametrů

4.2.1 Výpočet detonační rychlosti

Detonační rychlost, D' měřená nebo korigovaná k teoretické maximální hustotě ρ_{TM}^0 nám dává lineární vztah:

$$D' = \frac{F - 0,26}{0,55} \quad (15)$$

Faktor F je vyjádřen jako jednoduchá funkce složení, struktury a fyzikálního stavu výbušnin a D' je součástí vztahu:

$$D' = D_0 + (\rho_{TM} - \rho_0) \times 3,0 \quad (16)$$

Kde D' , ρ_{TM} , D_0 a ρ_0 jsou detonační rychlosti a hustoty a s jejich teoretickým maximem a experimentálně naměřené hodnoty [77].

Pro 13 vybraných nitramidů byly získané hodnoty dosazeny do upravené rovnice 17

$$F = \left[100 \times \frac{n(O) + n(N) + n(F) - \left(\frac{n(H) - n(HF)}{2n(O)} \right) + \frac{A}{3} - \frac{n(B/F)}{1,75} - \frac{n(C)}{2,5} - \frac{n(D)}{4} - \frac{n(E)}{5}}{MW} \right] - n(G) \quad (17)$$

kde n(F), n(HF) a n(B/F) jsou složky vyjadřující fluorované výbušniny a

kde G = 0,4 pro výbušninu v tekutém stavu,

G = 0 pro výbušninu v tuhém stavu,

A = 1 jestliže je sloučenina aromatická, jestli ne A = 0,

a když jeden mol sloučeniny:

n(O) = počet atomů kyslíku,

n(N) = počet atomů dusíku,

n(H) = počet atomů vodíku,

n(F) = počet atomů fluoru,

n(HF) = počet fluorovodíkových molekul, jenž je možné získat z dostupných vodíkových atomů,

n(B/F) = počet kyslíkových atomů převyšující potřebné množství k tvorbě CO₂ a H₂O a nebo počet atomů fluoru převyšující potřebné množství k tvorbě HF,

n(C) = počet kyslíkových atomů dvojité vázaných, převážně jako keton nebo ester

n(D) = počet kyslíkových atomů vázaných jednoduchou vazbou na uhlíkový atom jako -C, C-O-R a kde R může být -H, -NH₄ atd.

n(E) = počet nitro skupin existujících buď to jako nitrátový ester nebo jako sůl kyseliny dusičné například hydrazin mononitrát [77].

Molekulová hmotnost a složení atomů, které jsou součástí energetických materiálů musí být derivována jako suma průměru molekulové hmotnosti a základní molové frakce [77].

Hodnoty potřebné k výpočtu koeficientu F jsou uvedeny v tabulce 6. Vypočtené hodnoty koeficientu F a detonačních rychlostí jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 6: Hodnoty potřebné k výpočtu koeficientu F.

<i>Nitramidy</i>	<i>Molekulový vzorec</i>	<i>O</i> <i>n</i>	<i>N</i> <i>n</i>	<i>H</i> <i>n</i>	<i>H/2O</i> <i>n/2n</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>MH</i>
K-RDX	C ₃ N ₆ H ₄ O ₇	7	6	4	0,286	0	0	1	236,01
DK-RDX	C ₃ N ₆ H ₂ O ₈	8	6	2	0,125	0	1	2	249,99
TK-RDX	C ₃ N ₆ O ₉	9	6	0	0,000	0	3	3	263,97
DP	C ₄ N ₄ H ₆ O ₅	5	4	6	0,600	0	0	1	190,12
DDP	C ₄ N ₄ H ₄ O ₅	5	4	4	0,400	0	0	1	188,02
PD	C ₄ N ₄ H ₄ O ₆	6	4	4	0,333	0	0	2	204,10
DPD	C ₄ N ₄ H ₂ O ₆	6	4	2	0,167	0	0	2	202,00
NPO	C ₅ N ₂ H ₈ O ₃	3	2	8	1,333	0	0	1	144,13
NPE2	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	3	2	6	1,000	0	0	1	142,11
NPE3	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	3	2	6	1,000	0	0	1	142,11
NPE4	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	3	2	6	1,000	0	0	1	142,11
NPYO	C ₅ N ₂ H ₄ O ₃	3	2	4	0,667	0	0	1	140,02

Tabulka 7: Vypočítané hodnoty koeficientu F a detonačních rychlostí.

<i>Nitramidy</i>	<i>F</i>	<i>D</i> <i>km.s⁻¹</i>
K-RDX	5,2177	9,014
DK-RDX(1)	5,0016	8,621
DK-RDX(2)	5,0016	8,621
TK-RDX	4,5784	7,852
DP	4,2079	7,178
DDP(1)	4,3612	7,457
DDP(3)	4,3612	7,457
PD(1)	4,3443	7,426
PD(3)	4,3443	7,426
DPD(1)	4,4719	7,658
DPD(3)	4,4719	7,658
NPO	2,2665	3,648
NPE2	2,5332	4,133
NPE3	2,5332	4,133
NPE4	2,5332	4,133
NPYO	2,8091	4,635

4.2.2 Výpočet detonačních tepel

Schopnost určit energii výbušnin a citlivost související s jejich strukturou, je výraznou výhodou, týkající se bezpečnosti, především skladování, testování těchto sloučenin a zvýšení kontroly výkonu.

Jedním z experimentů týkajícího se energetických materiálů je měření jejich citlivosti. V předešlých pracích [78-82], byly posuzovány molekulové charakteristiky energetických

materiálů užitím kvantově mechanických metod. Mezi určené vlastnosti patří vazebné disociační energie BDE a detonační teplo Q_{det} .

Způsob, jenž využila Riceová se svými spolupracovníky [78, 83] byl předpoklad, že detonační teplo lze aproximovat jako rozdíl mezi teplem vzniklých detonačních produktů a výbušnin rozdělených mezi molekulovou hmotnost výbušnin. Riceová poukazuje na to, že ΔH (pevné skupenství) je rovno rozdílu mezi teplem vzniklých plynů a sublimačním teplem. Při výpočtech detonačního tepla v této práci se zanedbává sublimační teplo a ve výsledcích se uvádí plynná fáze.

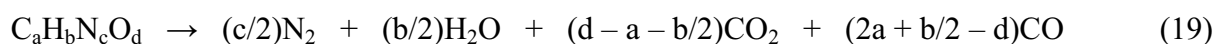
K určení detonačního tepla Q_{det} lze použít využít kvantově chemických výpočtů ΔH_f (výbušnin) a ΔH_f (detonačních produktů) v plynné fázi a molekulové hmotnosti výbušnin. Z předcházejícího textu vyplývá, že detonační teplo lze aproximovat jako rozdíl mezi teplem vzniklých detonačních produktů a výbušnin vztaženým na molekulovou hmotnost výbušniny.

$$Q_{det} = \frac{-(\Delta H_f(\text{detonačních produktů}) - \Delta H_f(\text{výbušniny}))}{\text{molekulová hmotnost}} \quad (18)$$

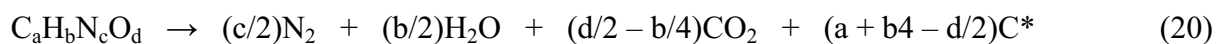
ΔH_f (detonačních produktů) a ΔH_f (výbušnin) jsou počítány pro plynnou fázi. Příspěvek sublimačního tepla je značně nepatrný pro většinu molekul, proto vypočítané teplo plynné fáze je dobře aproximovatelné k ΔH_f (pevné fázi). Pro výpočet ΔH_f platí: ΔH_f (pevné látky) = ΔH_f (plynu) – ΔH_f (sublimace) a aproximací této rovnice dostáváme ΔH_f (pevné látky) = ΔH_f (plynu).

Využitím Kamlettovi a Adolphovi rovnice [84], rovnice 19 a 20 k určení detonačních vlastností výbušnin s vysokou hustotou krystalické mřížky, jejichž složení je $C_aH_bN_cO_d$, se detonační produkty a jejich vytvořené teplo snadně stanoví, pokud bude dodržena zmíněná aproximace. Předpokládaný tvar Kamlettovi a Adolphovi rovnice se dělí na dvě části. Jedna, která neobsahuje stopy atomu uhlíku rovnice 19 a druhá, která neobsahuje stopy oxidu uhelnatého rovnice 20. Detonační teplo Q_{det} bylo počítáno empirickou metodou podle Edwardse [85] za podmínek, že je veškerý uhlík důkladně spálen.

Jestliže neobsahuje žádné stopy uhlíku tak platí



Jestliže neobsahuje žádné stopy po CO tak platí



Vzniklé detonační teplo a detonační produkty byly určeny metodou B3LYP/6-311+G(d,p) v základním nastavení [69].

Tabulka 8: Optimalizované teplo vznikajících detonačních produktů [85].

<i>Detonační produkt</i>	<i>ΔH_f (detonačních produktů) B3LYP/6-31G (kcal.mol⁻¹)</i>
N ₂	0,00
H ₂ O	-57,8
CO ₂	-94,1
CO	-26,4

Tabulka 9: Hodnoty užité při výpočtu detonačního tepla.

<i>Nitramidy</i>	<i>Molekulo vý vzorec</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>CO</i>	<i>MH</i>
K-RDX	C ₃ N ₆ H ₄ O ₇	3	4	6	7	3,0	2,0	2,0	1,0	236,01
DK-RDX	C ₃ N ₆ H ₂ O ₈	3	2	6	8	3,0	1,0	4,0	-1,0	249,99
TK-RDX	C ₃ N ₆ O ₉	3	0	6	9	3,0	0,0	6,0	-3,0	263,97
DP	C ₄ N ₄ H ₆ O ₅	4	6	4	5	2,0	3,0	-2,0	6,0	190,12
DDP	C ₄ N ₄ H ₄ O ₅	4	4	4	5	2,0	2,0	-1,0	5,0	188,02
PD	C ₄ N ₄ H ₄ O ₆	4	4	4	6	2,0	2,0	0,0	4,0	204,10
DPD	C ₄ N ₄ H ₂ O ₆	4	2	4	6	2,0	1,0	1,0	3,0	202,00
NPO	C ₅ N ₂ H ₈ O ₃	5	8	2	3	1,0	4,0	-6,0	11,0	144,13
NPE2	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	5	6	2	3	1,0	3,0	-5,0	10,0	142,11
NPE3	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	5	6	2	3	1,0	3,0	-5,0	10,0	142,11
NPE4	C ₅ N ₂ H ₆ O ₃	5	6	2	3	1,0	3,0	-5,0	10,0	142,11
NPYO	C ₅ N ₂ H ₄ O ₃	5	4	2	3	1,0	2,0	-4,0	9,0	140,02

Vypočtené hodnoty detonačních produktů a detonačního tepla jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10: Vypočítané hodnoty detonačních produktů a výsledného detonačního tepla (Q_{det}).

<i>Nitramidy</i>	<i>Det. Produkty</i> <i>a.u.</i>	Q_{det}	
		<i>kcal.g⁻¹</i>	<i>kJ.g⁻¹</i>
K-RDX	-972,239	1,4093	5,8966
DK-RDX(1)	-1046,376	1,5834	6,6250
DK-RDX(2)	-1046,376	1,5834	6,6250
TK-RDX	-1120,513	1,7596	7,3622
DP	-751,295	0,5054	2,1147
DDP(1)	-750,134	0,7578	3,1706
DDP(3)	-750,134	0,7578	3,1706
PD(1)	-825,432	0,7643	3,1978
PD(3)	-825,432	0,7643	3,1978
DPD(1)	-824,272	0,9779	4,0915
DPD(3)	-824,272	0,9779	4,0915
NPO	-530,352	-0,9415	-3,9391
NPE2	-529,191	-0,6583	-2,7543
NPE3	-529,191	-0,6376	-2,6678
NPE4	-529,191	-0,6497	-2,7183
NPYO	-528,030	-0,4223	-1,7669

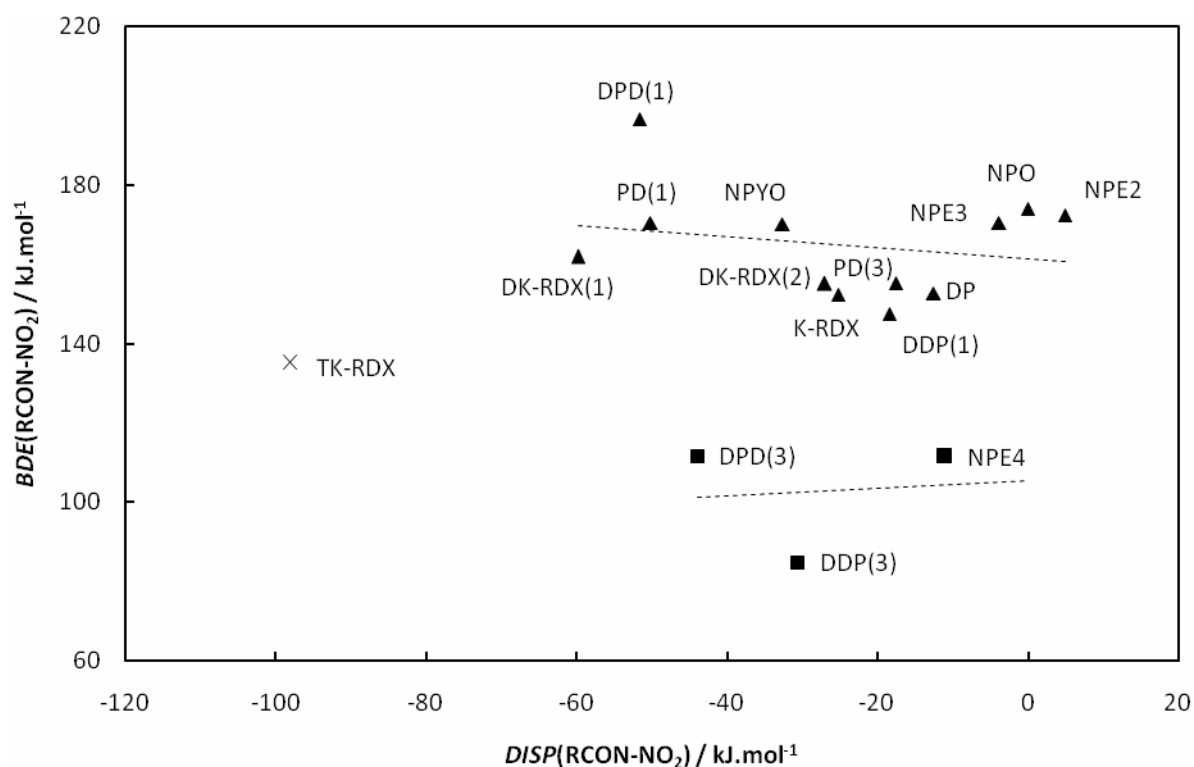
VÝSLEDKY A DISKUZE

Základem posouzení iniciačních mechanismů rozkladné reakce nitramidů je charakterizace vazby RCON-NO_2 . Jako měřítko pevnosti této vazby jsou nejčastěji používány homolytické vazebné disociační energie $BDE(\text{RCON-NO}_2)$, které se získají kvantově chemickými výpočty rozkladné radikálové reakce rovnice 10, která je uvedena v kapitole 2.6. Alternativním přístupem je užití disproportionačních energií $DISP(\text{RCON-NO}_2)$, které jsou odvozeny ze série isodesmických reakcí (kapitola 2.6) a jejich hlavní předností je kompenzace elektronové korelační energie. V této práci byly BDE a $DISP$ energie vypočteny pomocí DFT B3LYP/6-311+(d,p) kvantově chemické metody z celkových energií molekul nitramidů RCON-NO_2 , amidů RCON-H a odpovídajících radikálů RCON^\bullet . Vypočtené hodnoty BDE a $DISP$ energií jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11: Hodnoty $BDE(\text{RCON-NO}_2)$ a $DISP(\text{RCON-NO}_2)$ energií studovaných nitramidů ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

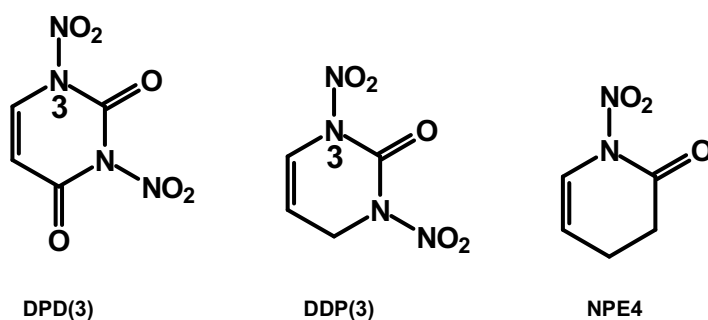
<i>Nitramid</i>	<i>BDE</i> <i>(RCON-NO₂)</i>	<i>DISP</i> <i>(RCON-NO₂)</i>
K-RDX	152,390	-25,244
DK-RDX(1)	161,890	-59,789
DK-RDX(2)	155,125	-27,057
TK-RDX	135,042	-98,160
DP	152,639	-12,550
DDP(1)	147,526	-18,436
DDP(3)	84,814	-30,696
PD(1)	170,550	-50,228
PD(3)	155,257	-17,617
DPD(1)	196,572	-51,652
DPD(3)	111,689	-44,031
NPO	173,994	0,000
NPE2	172,388	4,902
NPE3	170,445	-3,862
NPE4	111,438	-11,017
NPYO	170,066	-32,667

Prvním krokem studia iniciačních reakcí je porovnání vzájemné závislosti BDE a $DISP$ energií, které je zobrazeno na obrázku. 33.

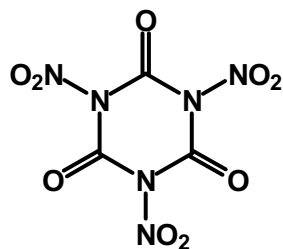


Obrázek 33: Graf závislosti $BDE(RCON-NO_2)$ a $DISP(RCON-NO_2)$ energií studovaných nitramidů.

Zobrazená data na obrázku 33 potvrzují vzájemnou nezávislost BDE a $DISP$ energií. Jednotlivé body vytvářejí dva strukturně závislé shluky a dvě odlehle hodnoty (TK-RDX a DPD(1)). Společným rysem shluku [DPD(3), DDP(3) a NPE4] je přítomnost vazebného uskupení



$(C=C)-N(NO_2)-(C=O)$, které se kvantitativně projevuje v BDE energiích, nicméně $DISP$ energie jsou schopné i jemnějšího rozlišení mezi jednotlivými sloučeninami. Odlehlým bodem je TK-RDX s "pseudoaromatickou" strukturou kruhu, který je planární a obsahuje celkem 6 n -elektronů.



TK-RDX

Celkově nízká kovariance *BDE* a *DISP* energií svědčí o jejich nezávislé schopnosti popisovat strukturní odlišnosti studovaných nitramidů.

Předcházející studie [67, 68, 86-88] prokázaly, že existuje logická závislost mezi charakteristikami nízkoteplotního termického rozkladu a odpovídajícími charakteristikami iniciace a detonace. Homolytický charakter primárním štěpení jak při detonaci tak nízkoteplotním termickém rozkladu energetických materiálů byl hlavním důvodem užití Evan-Polanyi-Semenovovy rovnice [89] (E-P-S) ke studiu chemických mikro-mechanismů dominujících při iniciaci energetických materiálů. E-P-S rovnice má formální tvar

$$E = \alpha \cdot Q + \beta \quad (21)$$

Použití definičního vztahu [90] mezi detonační rychlostí a výbuchovým teplem $Q_{det.}$ vede k rovnici 22,

$$Q = \frac{D^2}{2(\gamma^2 - 1)} \quad (22)$$

kde γ je polytropní koeficient, který převádí rovnici 21 do tvaru rovnice 23 nazvané jako modifikovaná E-P-S rovnice

$$E = a \cdot D^2 + b \quad (23)$$

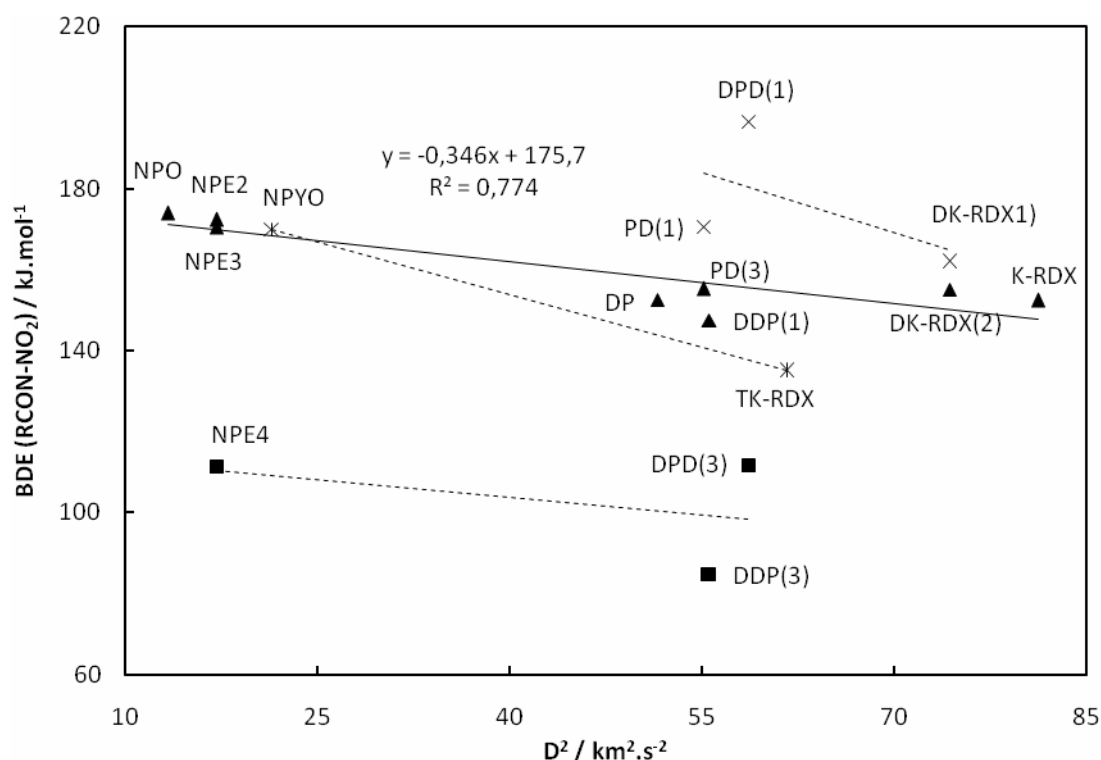
Původní tvar E-P-S rovnice popisuje vztah mezi aktivačními energiemi E_a většiny radikálových substitučních reakcí a odpovídajících reakčních tepel ΔH v úzkém rozsahu struktur studovaných látek [89].

V obou rovnicích 21 a 23 je možno zaměnit energii E za aktivační energii termického rozkladu (E_a) [68, 87, 91], směrnici $E_a \cdot R^{-1}$ Kissingerova vztahu [68, 86, 88], energii elektrické jiskry E_{ES} a pádovou energii E_p . Energie E může být také nahrazena nábojem q^N na atomu dusíku nejvíce reaktivní nitroskupiny v molekule [68, 86, 88] nebo ještě lépe celkovým nábojem $Q(NO_2)$ této nitroskupiny [92, 93].

Nahrazení energie E v rovnici 23 energií *BDE* vede k rovnici 24. Vyčíslení této rovnice je založeno na vypočítaných hodnotách D^2 uvedených v tabulce 12. Grafické vyjádření je

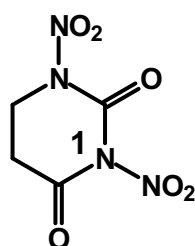
znázorněno na Obr. 34. Z grafu je zřejmá nepřímá lineární závislost BDE na čtverci detonační rychlosti D^2 , což potvrzuje platnost rovnice 24. Celkem lze v grafu rozlišit čtyři skupiny strukturně podobných nitramidů, z nichž dvě byly identifikovány již v grafu na obrázku 33.

$$BDE(RCON-NO_2) = a \cdot D^2 + b \quad (24)$$

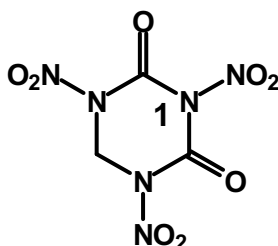


Obrázek 34: Graf závislosti $BDE(RCON-NO_2)$ energií na čtverci detonačních rychlostí D^2 studovaných nitramidů.

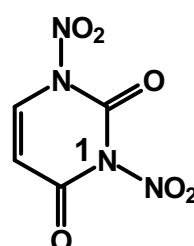
Nejpočetnější skupina nitramidů [od standardního NPO po K-RDX] má společnou strukturní jednotku – nekonjugovanou nitroamidovou skupinu $-N(NO_2)-(C=O)-$ a lineární závislost $BDE = -0,346 D^2$ ($R^2 = 0,774$) potvrzuje předpoklad, že detonační rychlost energetických materiálů stoupá s klesající vazebnou disociační energií primárně se odštěpující nitroskupiny. Odlišnou skupinu tvoří velmi volně závislé nitramidy [DPD(3), DDP(3) a NPE4]. Novou rozeznatelnou skupinu tvoří nitramidy [PD(1), DK-RDX(1) a DPD(1)], se společným uspořádáním vazeb



PD(1)

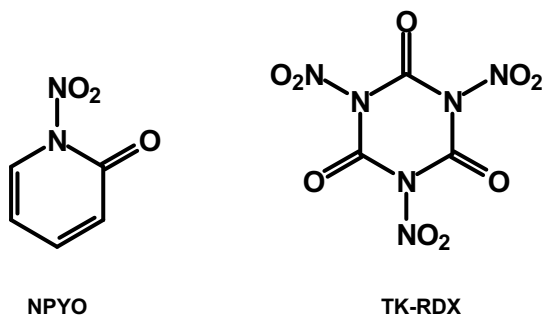


DK-RDX(1)



DPD(1)

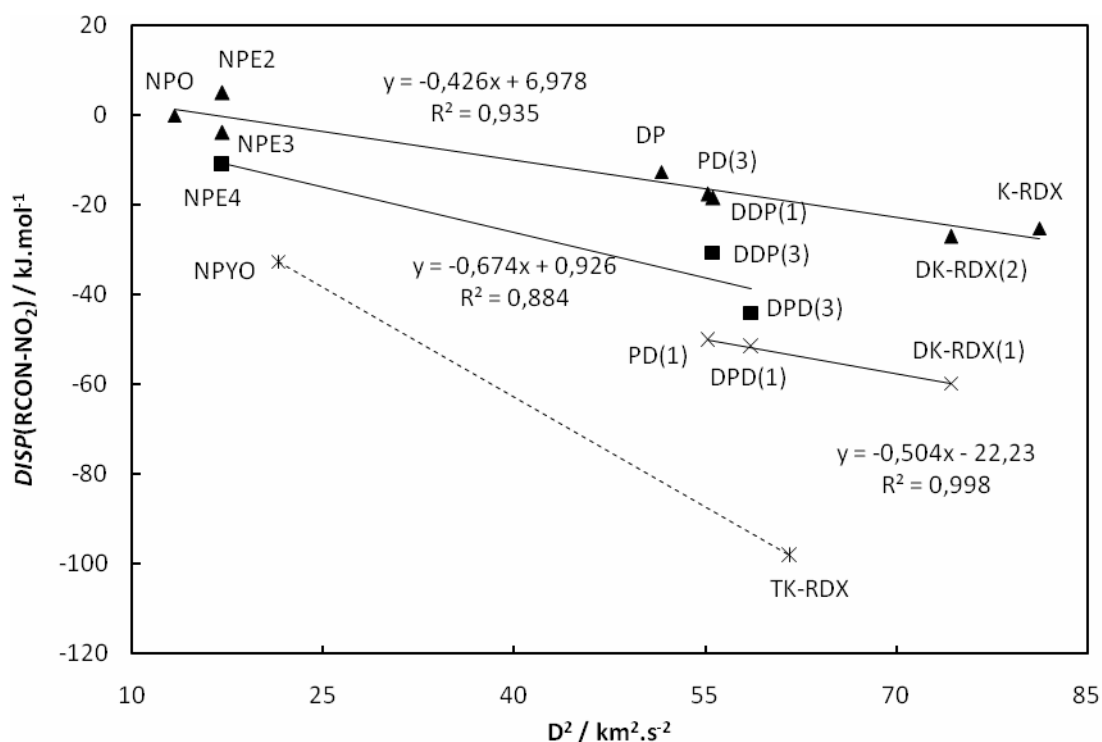
(C=O)—N(NO₂)—(C=O). Nitramidu TK-RDX lze volně přiřadit sloučeninu NPYO s rovněž „pseudoaromatickou“ strukturou kruhu a celkovým počtem ($4\pi + 2n$) elektronů.



Podobná substituce energie E v rovnici 23 disproportionační energií $DISP(RCON-NO_2)$ vede ke vztahu (25), který je graficky znázorněn na obrázku 35. Základní charakteristiky jsou

$$DISP(RCON-NO_2) = a \cdot D^2 + b \quad (25)$$

podobné jako na obrázku 34, avšak strukturní závislosti jsou výraznější a statisticky významnější. Skupina nekonjugovaných nitramidů [NPO – K-RDX] je popsána podstatně těsněji



Obrázek 35: Graf závislosti $DISP(RCON-NO_2)$ energií na čtverci detonačních rychlostí D^2 studovaných nitramidů.

vztahem $DISP = -0,426 D^2$ ($R^2 = 0,935$) a strukturní skupina [PD(1), DK-RDX(1) a DPD(1)] je prakticky lineárně závislá ($R^2 = 0,998$). Skupina nitramidů [DPD(3), DDP(3) a NPE4] je výrazně korelovanější ($R^2 = 0,884$) a také spojnice „pseudoaromatických“ nitramidů NPYO a TK-RDX je výrazně separovaná, nicméně s podobnou směrnici jako ostatních závislostí v grafu. Z Obr. 35 je zřejmé, že $DISP$ energie jsou více strukturně diferencujícím faktorem pro popis obecných závislostí struktura vs. reaktivita.

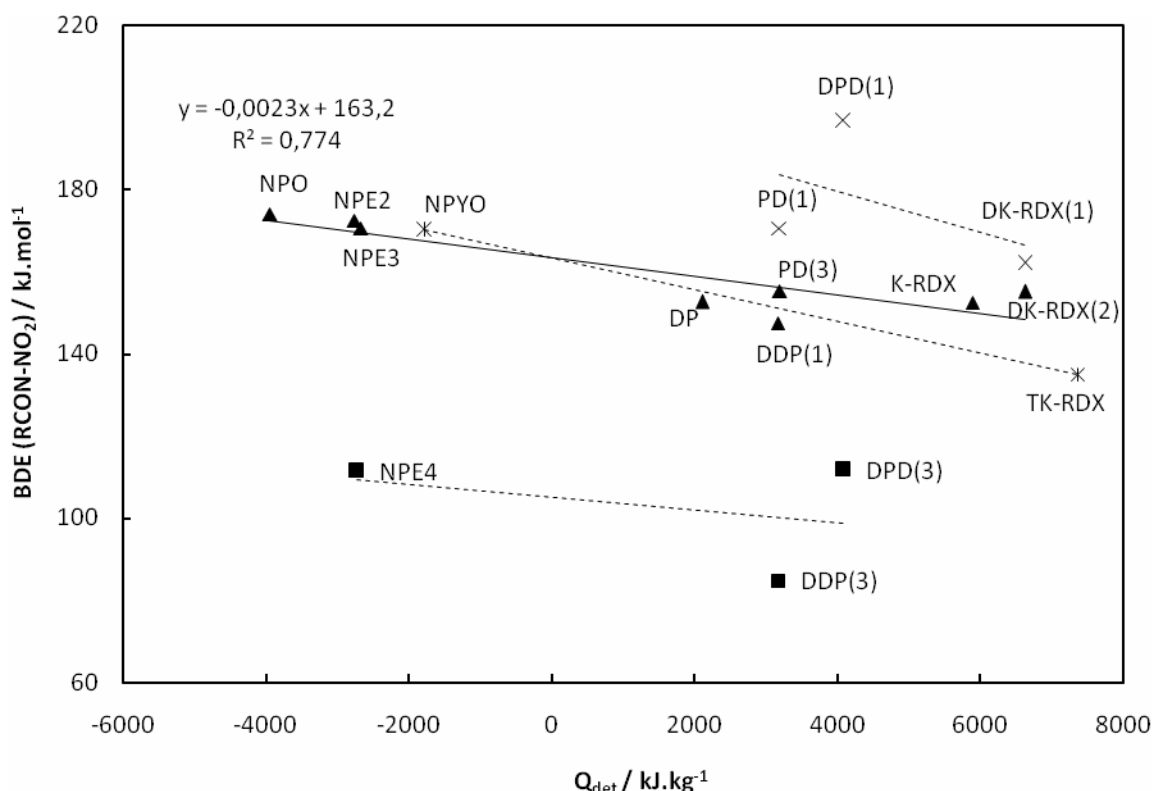
Další modifikaci E-P-S rovnice 23 lze provést substitucí energie E energií BDE a nahrazením čtverce detonační rychlosti D^2 detonačním teplem Q_{det} . Takto se získá vztah (26)

$$BDE(RCON-NO_2) = a \cdot Q_{det} + b \quad (26)$$

jehož vyčíslení je založeno na vypočtených hodnotách Q_{det} uvedených v tabulce 12. Grafické zobrazení rovnice 26 je uvedeno na obrázku 36.

Tabulka 12: Hodnoty čtverců detonačních rychlostí D^2 , detonačních tepel Q_{det} a celkových nábojů nitroskupin $Q(NO_2)$ studovaných nitramidů.

<i>Nitramidy</i>	D^2 ($km^2.s^{-2}$)	Q_{det} ($kJ.kg^{-1}$)	$Q(NO_2) / e$ <i>Mulliken</i>
K-RDX	81,252	5896,6	-0,0350
DK-RDX(1)	74,324	6625,0	0,0654
DK-RDX(2)	74,324	6625,0	-0,0210
TK-RDX	61,649	7362,2	0,0967
DP	51,523	2114,7	-0,0685
DDP(1)	55,604	3170,6	-0,0605
DDP(3)	55,604	3170,6	-0,0488
PD(1)	55,145	3197,8	0,0316
PD(3)	55,145	3197,8	-0,0497
DPD(1)	58,646	4091,5	0,0451
DPD(3)	58,646	4091,5	0,0061
NPO	13,309	-3939,1	-0,1014
NPE2	17,083	-2754,3	-0,1041
NPE3	17,083	-2667,8	-0,0926
NPE4	17,083	-2718,3	-0,0915
NPYO	21,481	-1766,9	-0,0399



Obrázek 36: Graf závislosti $BDE(RCON-NO_2)$ energií na detonačním teple.

Grafy závislostí jsou nápadně podobné závislostem na obrázku 34. Potvrzují předpokládanou nepřímou závislost mezi vazebnou energií a detonačním teplem (čím snadnější disociace vazby, tím vyšší detonační teplo energetického materiálu). Lze rozeznat všechny čtyři strukturně příbuzné skupiny nitramidů a také jejich statistické charakteristiky jsou obdobné jako na obrázku 34.

Analogickou substitucí $DISP$ energie v rovnici 26 za energii BDE se získá rovnice 27,

$$DISP(RCON-NO_2) = a \cdot Q_{det} + b \quad (27)$$

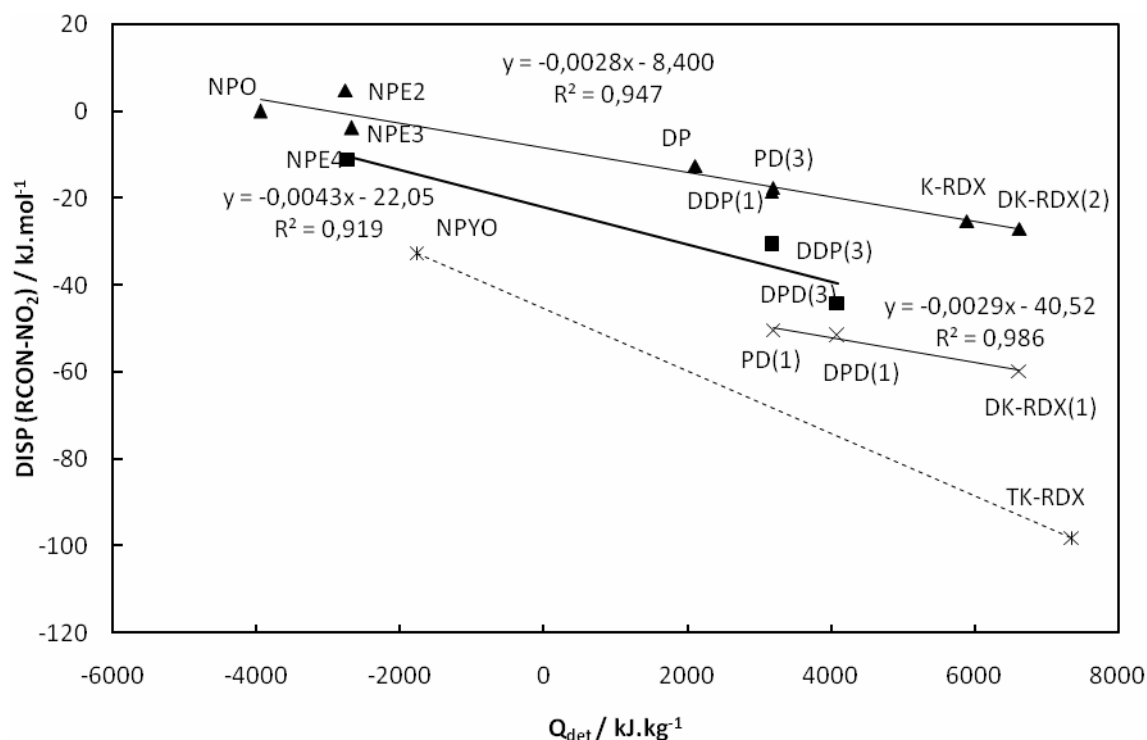
jejíž grafické zobrazení je uvedeno na obrázku 37. Jako v případě předchozí závislosti na obrázku 36, jednotlivé grafy zřetelně charakterizují jednotlivé strukturně podobné skupiny nitramidů a jejich statistické charakteristiky jsou ještě přesnější: [NPO – K-RDX] ($R^2 = 0,947$); [DPD(3), DDP(3) a NPE4] ($R^2 = 0,919$) a [PD(1), DPD(1) a DK-RDX] ($R^2 = 0,986$).

Substitucí energie E v rovnici 23 energií BDE a současně čtverce detonační rychlosti D^2 celkovým nábojem nitroskupiny $Q(NO_2)$ se dojde ke vztahu (28), když jednotlivé

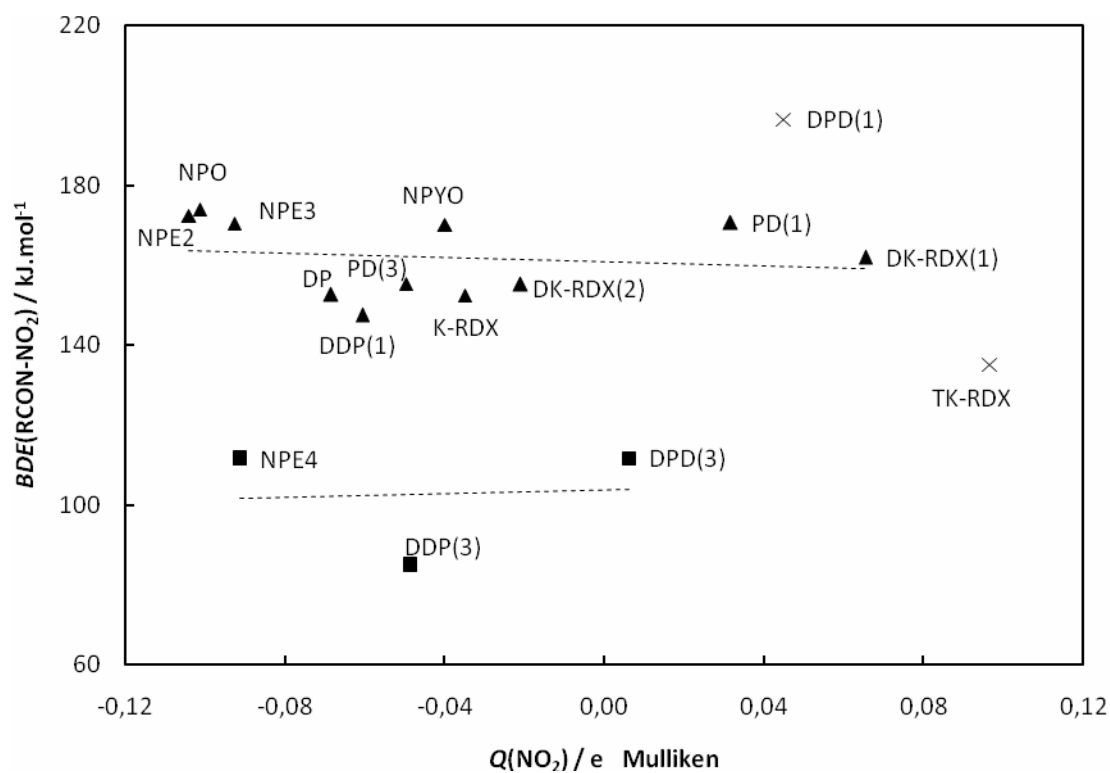
$$BDE(RCON-NO_2) = a \cdot Q(NO_2) + b \quad (28)$$

vypočtené hodnoty nábojů $Q(NO_2)$ jsou uvedeny v tabulce 12. Vynesením jednotlivých bodů do grafu se získá obrázek 38. Je zcela zřejmé, že BDE energie nejsou závislé na celkových

nábojích nitroskupin. To platí jak pro hlavní skupinu [NPO – K-RDX], tak pro separovanou skupinu [DPD(3), DDP(3) a NPE4].



Obrázek 37: Graf závislosti $\text{DISP(RCON-NO}_2\text{)}$ energií na detonačním teple.

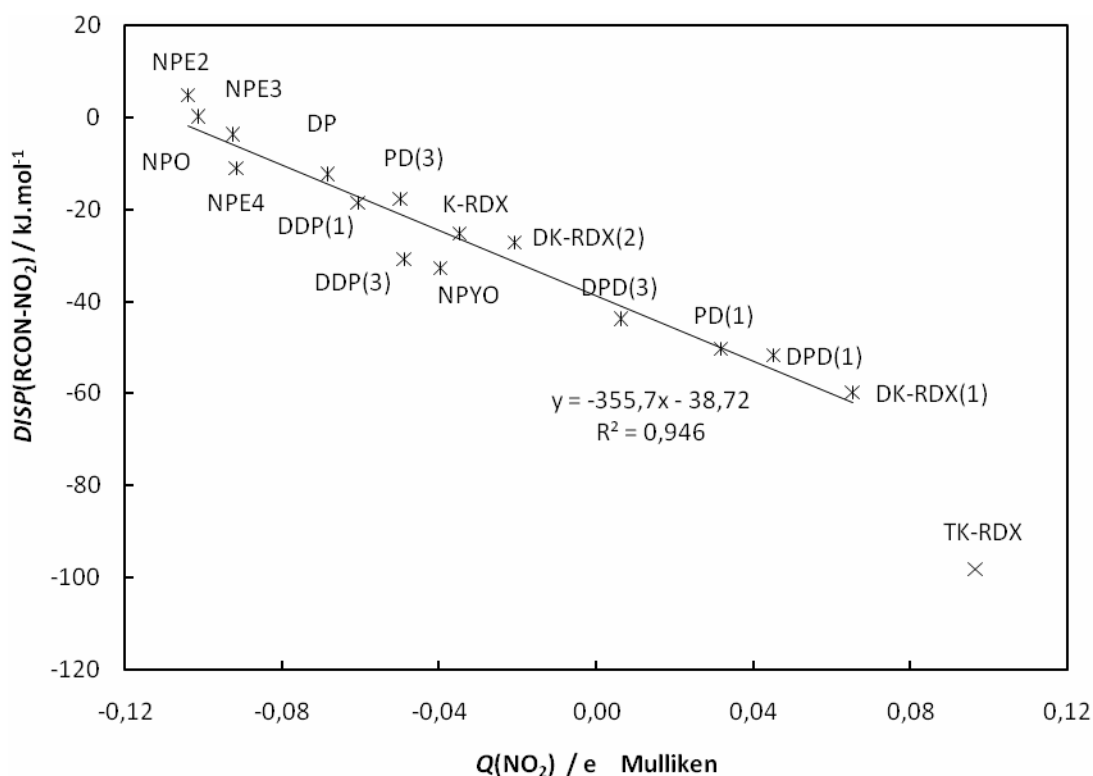


Obrázek 38: Graf závislosti $\text{BDE(RCON-NO}_2\text{)}$ energií na celkovém náboji nitro skupiny $Q(\text{NO}_2)$.

Posledním krokem v modifikaci E-P-S rovnice je nahrazení *BDE* energie v rovnici 28 disproporcionační energií *DISP*, čímž vznikne vztah (29).

$$DISP(RCON-NO_2) = a \cdot Q(NO_2) + b \quad (29)$$

V grafu na obrázku 39 dominuje regresní přímka se směrnicí $a = -355,7$ ($R^2 = 0,946$), která popisuje obecně očekávanou nepřímou závislost mezi snadností štěpení vazby (tj. zápornější *DISP* energií) a celkovým nábojem dané nitroskupiny (tj. kladnějším $Q(NO_2)$ nábojem). Tato



Obrázek 39: Graf závislosti $DISP(RCON-NO_2)$ energií na celkovém náboji nitro skupiny $Q(NO_2)$.

závislost platí pro všechny strukturně příbuzné skupiny studovaných nitramidů, od NPO po DK-RDX(1) a jediným odlehlým bodem zůstává TK-RDX. Tak zásadní rozdílnost závislostí *BDE* a *DISP* energií na celkových nábojích nitroskupin je překvapivá a u doposud studovaných nitramidů nebyla pozorována. Její vysvětlení bude vyžadovat další studium, zejména induktivních a mesomerních efektů na delokalizované amidické $RCON\cdot$ radikály.

5 ZÁVĚR

Štěpení vazby N-NO₂ představuje primární rozkladný proces jak sekundárních nitraminů, tak nitramidů za podmínek termického, nárazového nebo detonačního impulsu, případně elektrické jiskry. Toto štěpení vazby je nejčastěji charakterizované pomocí homolytické disociační energie $BDE(N-NO_2)$. V nedávné době byla navržena alternativní metoda popisu iniciačního mikromechanismu rozkladu energetických materiálů typu sekundárních N-NO₂ nitraminů a nitramidů, založená na využití disproporcionační energie $DISP(N-NO_2)$.

V této práci byla metoda disproporcionačních energií aplikována na sérii cyklických nitramidů, kde rovnice tvaru $RCON-NO_2 + SCON-H \rightarrow RCON-H + SCON-NO_2$ charakterizuje odpovídající isodesmickou reakci. Jako standardní cyklický nitramid $SCON-NO_2$ byl zvolen 1-nitropiperidin-2-on (NPO). BDE a $DISP$ energie byly vypočteny pomocí kvantově chemické DFT metody B3LYP/6-311+G(d,p) a korelovány s explosivními vlastnostmi jako je detonační rychlost D a detonační teplo Q_{det} . Navíc byly BDE a $DISP$ energie korelovány s celkovými náboji nitroskupin $Q(NO_2)$, které jsou považovány za citlivý parametr v popisu iniciační reakce.

Korelací BDE a $DISP$ energií se čtverci detonačních rychlostí D^2 a detonačními tepley Q_{det} bylo nalezeno, že dochází k separaci studovaných nitramidů na základě strukturních fragmentů typu $-N(NO_2)-(C=O)-$, $(C=C)-N(NO_2)-(C=O)$ a $(C=O)-N(NO_2)-(C=O)$. Současně bylo identifikováno rozdílné chování nitramidů NPYO a TK-RDX, které jako cyklické planární systémy se 6-ti n- nebo π -elektrony vyhovujících podmínkám aromaticity.

Porovnání jednotlivých korelací BDE a $DISP$ energií navzájem vede ke konstatování, že $DISP$ energie jsou podstatně citlivějším a více specifickým deskriptorem vlivů struktury na mechanismus iniciačních reakcí. Považujeme-li detonaci jako reakci „nultého řádu“, potom analýza vztahů pro $DISP$ energie vede k závěru, že korelace $DISP$ energií s D^2 a Q_{det} částečně připomínají analogické vztahy mezi rychlostmi reakcí a Hammettovými konstantami

6 LITERATURA

- [1] Agrawal J. P., Hodgson R. D.: Organic Chemistry of Explosives. John Wiley & Sons, Chichester **2007**.
- [2] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edn, Vol. 9, Grayson Ed., pp. 581–587. Wiley-Interscience, New York **1980**.
- [3] A. P. N. Franchimont A. P. N., E. A. Klobbie E. A.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1888**, 7, 258 and 343.
- [4] Bachmann W. E., Horton W. J., E. L. Jenner E. L., MacNaughton N.W., Maxwell C. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3132.
- [5] Franchimont A. P. N.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1883**, 2, 96, **1885**, 4, 196, **1894**, 13, 308.
- [6] Curry H. M., Mason J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5043.
- [7] Iushin V. P., Komelin M. S., Tartakovsky V. A.: *Zh. Org. Khim*, **1999**, 35, 489.
- [8] Stuart R. S., Wright G. F.: *Can. J. Res.* **1948**, 26B, 401.
- [9] Hertz E.: *Brit. Pat.* 367 713, **1932**.
- [10] Boileau J., Emeury J. M. L., Kehren J. P.: *US Pat.* 4 487 938, **1974**.
- [11] Caesar G. V., Cushing M. L., Goldfrank M., Gruenhut N. S.: *Inorg. Synth.* **1950**, 3, 78.
- [12] Harrar J. E., Pearson R. K.: *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 108.
- [13] Chapman R. D., Fischer J. W., Hollins R. A., Lowe-Ma C. K., Nissan R. A.: *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9340.
- [14] Agrawal J. P., Bhokare G. M., Sarwade D. B., Sikder A. K.: *Propell. Explos. Pyrotech.* **2001**.
- [15] Boniuk H., Cie'slowska-Gli'nska I., Syczewski M.: *Propell. Explos. Pyrotech.* **1998**, 23, 155.
- [16] J. von. Runge, Triebs W.: *J. Prakt. Chem.* **1962**, 15, 233.
- [17] Caesar G. V., Goldfrank M.: *US Pat.*, 2 400 288, **1946**.
- [18] Erickson R. H., Hahn B. S., Ryan T. J., White E. H.: *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4860.
- [19] Gorelik V. P., Luk'yanov O. A., Tartakovsky V. A.: *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.* **1971**, 1804.
- [20] Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9405.

- [21] Fish D.W., Hamel E. E., Olsen R. E.: in *Advanced Propellant Chemistry, Advances in Chemistry Series*. No 54, Ed. R. E. Gould, American Chemical Society, Washington, DC, **1966**, 6, pp. 48–54.
- [22] Andreev S. A., Lebedev B. A., Tselinskii I. V.: *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 2513.
- [23] Adolph H. G., Boyer J. H., Dagley I. J., Flippen-Anderson J. L., George C., Gilardi R., Nelson K. A., Ramakrishnan V. T., Vedachalam M.: *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3413.
- [24] Crivello J. V.: *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3056.
- [25] Chapman R. D., Suri S. C., *Synthesis* **1988**, 743.
- [26] Aragon`es M., Garcia G., Romea P., Vilarrasa J.: *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7038.
- [27] Carvalho E., Iley J., Norberto F., Rosa E., *J. Chem. Res. (S)*, **1989**, 260.
- [28] Adams C. M., Shackelford S. A., Sharts C. M.: *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6669.
- [29] Robson J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 107.
- [30] Reinhart J., Robson J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2453.
- [31] Frankel M. B., Gold M. H., Tieman C. H., Vanneman C. R.: *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 744.
- [32] Gilbert E. E., Siele V. I.: *US Pat.* 3 939 148, **1976**.
- [33] Coon C. L., Jessop E. S., Mitchell A. R., Pagoria P. F., Schmidt R. D.: Nitration: Recent Laboratory and Industrial Developments, *ACS Symposium Series 623*, Eds. Albright L. F., Carr R. V. C., Schmitt R. J.: *American Chemical Society*, Washington, DC, **1996**, 14, pp. 151–164.
- [34] Gilbert E. E., Leccacorvi J. R., Warman M.: Industrial and Laboratory Nitrations, *ACS Symposium Series 22*, Eds. Albright L. F., Hanson C.: *American Chemical Society*, Washington, DC, **1976**, 23, pp. 327–340.
- [35] Nielsen A. T.: ‘Synthesis of Caged Nitramine Explosives’, presented at Joint Army, Navy, NASA, Air Force (JANNAF) *Propulsion Meeting*, San Diego, CA, 17 December **1987**.
- [36] Bellamy A. J., Goede P., Latypov N. V., Wellmar U.: *Org. Proc. Res. Dev.* **2000**, 4, 156.
- [37] Chapman R. D., Gilardi R. D., Kreutzberger C. B., Welker M. F.: *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 960.
- [38] Axenrod T., Chapman R. D., Gilardi R. D., Guan X. P., Qi L., Sun J.: *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2621.

- [39] Andreev S. A., Gidasov B. V., Lebedev B. A., Novik L. A., Tselinskii I. V.: *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 240.
- [40] Luk'yanov O. A., Mel'nikova T. G., Seregina N. M., Tartakovsky V. A., 'Tezisy VI Vsesoyuznogo Soveshchaniya Po Nitrosoedinenii' (Abstracts of Reports at the 6th All-Union Conference on the Chemistry of Nitro-Compounds), Moscow **1977**, 33.
- [41] Andreev S. A., Gidasov B. V., Lebedev B. A., Koldobskii G. I., Tselinskii I. V.: *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 907.
- [42] Boyer J. H., Pillai T. P., Ramakrishnan V. T.: *Synthesis* **1985**, 677.
- [43] Emmons W. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3468.
- [44] Urba'nski T.: Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford **1984**.
- [45] Crawford R. B., L. de Vore, Gleason K., Hendry K., Kirvel D. P., Lear R. D., McGuire R. R., Stanford R. D.: *Energy and Technology Review*, Jan–Feb **1988**, UCRL-52000-88-1/2, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- [46] Breithaupt R. D., Coon C. L., Jessop E. S., Mitchell A. R., Moody G. L., Pagoria P. F., Poco J. F., Tarver C. M.: *Propell. Explos. Pyrotech.*, **1994**, 19, 232; 'Synthesis, Scale-up, and Characterisation of K-6', Report No UCRL-LR-109404 **1992**, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- [47] Benzinger T., Coburn M. D., Davey R. K., Gilbert E. E., Hutchinson R. W., Leccacorvi J., Motto R., Rohwer R. K., Siele V. I., Warman M.: *Propell. Explos. Pyrotech.* **1981**, 6, 67.
- [48] Bedford C. D., Bottaro J. C., McMillen D. F., Schmitt R. J.: *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4140.
- [49] Olah G. A.: *Chemistry of Energetic Materials*, Ed. Olah G. A., Squire D. R.: Academic Press **1991**, 197.
- [50] Millar R. W., Philbin S. P.: *Tetrahedron* **1997**, 53, 4371.
- [51] Devendorf, Stacy J. R.: Nitration: Recent Laboratory and Industrial Developments, *ACS Symposium Series* 623.
- [52] Henning G. F.: *Ger. Pat.* 104 280, **1899**.
- [53] Aristoff E., Graham J. A., Meen R. H., Myers G. S., Wright G. F.: *Can. J. Res*, **1949**, 27B, 520.
- [54] 'RDX Manufacture in Germany', Technical Report P.B. 262, *US Department of Commerce*, Washington, DC, **1945**.

- [55] Bachmann W. E., Sheehan J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1842.
- [56] Bachmann W. E., Jenner E. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2773.
- [57] Atkins R. L., Fischer J. W.: *Org. Prep. Proc. Int.* **1986**, 18, 281.
- [58] Bachmann W. E., Deno N. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2777.
- [59] Herz E. V.: *Brit. Pat.* 145 791 (1920); US Pat. 1 402 693, **1922**.
- [60] Hale G. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, 47, 2754.
- [61] Ross J. H., Schiessler R. W.: *Brit. Pat.* 595 354, **1947**; US Pat. 2 434 230, **1948**.
- [62] Gillies A.: Williams H. L., Winkler C. A.: *Can. J. Chem.* **1951**, 29, 377.
- [63] Binnie W. P.: Cohen H. L., Wright G. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4457.
- [64] Gilbert E. E., Siele V. I., Warman M.: *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, 10, 97.
- [65] Politzer P., Murray J. S.: Computation Studie sof Energetic Moleculs. In: *Organic Energetic Compound* (P. L. Markins, Ed), pp. 1. Nova Science Publisher, Commack **1996**.
- [66] Rice B. M., Byrd E. F. C.: Theoretical Chemical Charakterization of Energetic Materials. *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 2444.
- [67] Zeman S.: A Study of Chemical Micromechanism of the Organic Polynitro Compounds Initiation. In: *Energetic Materials* (Politzer P., Murray J. S.), part 2, pp. 25-52. Elsevier, Amstrdam **2003**.
- [68] Zeman S.: New Aspects of Initiation Reactivities of Energetic Materials Demonstrated on Nitramines. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 155, 132.
- [69] Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v.R., Pople J. A.: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, pp. 273 Wiley, New York **1986**.
- [70] Zeman S., Pelikán V., Friedl Z.: Electric Spark Sensitivity of Nitramines. Part I. Aspects of Molecular Structure. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* **2006**, 27, 3.
- [71] Wiener J. J. M., Politzer P.: Comparson of Various Density Functional Methods for Computing Bond Disotiation Energies. *THEOCHEM* **1998**, 171, 427.
- [72] Hehre W. J.: *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, pp. 186-189 Wavefunction, Irvine **2003**.
- [73] Hehre W. J., Ditchfield D., Radom L., Pople J.: Molecular Orbital Theory of the Elektronic Stucture of Organic Moleculs. V. Molecular Theory of Bond Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4796.

- [74] Ref. 69 strana 298.
- [75] Topsom R. D., Some Theoretical Studie sof Elektronik Substituent Effects in Organic Chemistry. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, 16, 125.
- [76] Exner O., Friedl Z.: Transmission of Substituent Effects: The Through-Space and Through-Bond Models and Their Experimental Verification. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1993**, 19, 259.
- [77] Rothstein L. R., Petersen R.: Predicting HE detonation velocities from their composition and structure. *Propellants Explos.* **1979**, 4, 56.
- [78] Rice, B. M., J. Hare J.: *Thermochim Acta* **2002**, 384, 377.
- [79] Murray J. S., Fakhr A., Politzer P.: *J Phys Chem.* **1999**, 103, 1853.
- [80] Politzer P., Lane P., Murray J. S.: *J Phys Chem.* **1992**, 96, 7938.
- [81] Owens, F. J.: *J Mol Struct (Theochem)* **1999**, 460, 137.
- [82] Rice B. M., Sahu, S., Owens F. J.: *J Mol Struct (Theochem)* **2002**, 583, 69.
- [83] Rice B. M., Hare J. J.: *J Phys Chem.* **2002**, 106, 1770.
- [84] Kamlet M. J., Adolph H. G.: *Propell Explosiv.* **1979**, 4, 30.
- [85] Edwards J., Eybl C., Johnson B., Correlation between sensitivity and approximation heats of detonation of several nitroamines using quantum mechanical methods. *Int. J. Quant. Chem.* **2004**, 100, 713.
- [86] Zeman S.: Sensitivities of high energy compounds. in: *Structure and Bonding*, vol. 125, *High Energy Density Materials* (Klapötke T.), pp. 195, Springer, New York **2007**.
- [87] Zeman S.: Modified Evans-Polanyi-Semenov relationship in the study of chemical micromechanism governing detonation initiation of individual energetic materials. *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 137.
- [88] Zeman S.: Usability of relationship between activation energie sof low-temperature thermal decomposition and heats of explosiv or square sof detonation velocities in the study of initiation of energetic materials. in: *Theory & Practice of Energetic Materials* (Wang Y., Huang P., Li S.), vol. 6, pp. 452. Science Press, Peking/New York **2005**.
- [89] Semenov N. N.: *Some problems of chemical kinetics and of reaction capability.* SSSR Acad. Sci. Moskva **1958**.
- [90] Andreev S. G., Babkin A. V., Baum F A., Imkhovik N. A., Kobylkin I. F., Kolpakov S. V., Ladov V. I., Odintsov V. A., Orlenko L. P., Okhitin V. N., Selivanov V. V.,

Solovev V. S., Stanyukovich K. P., Chelyshev V. P., Shekhter B. I.: *Fizika vzryva*. Fizmatlit, Moskva **2002**.

- [91] Pepekin V. I., Makhov N. M., Lebedev Yu. A.: Heats of explosive decomposition of explosives. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1977**, 230, 852.
- [92] Zhang C., Shu Y., Huang Y., Zhao X., Dong H.: Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group Charles in nitro compounds. *J. Phys Chem.* **2005** 109, 8978.
- [93] Zhang C., Shu Y., Wang X.: Theoretical investigation of the relationship between impact sensitivity and the Charles of the nitro group in nitro compounds. *J.Energ. Mater.* **2005**, 23, 107.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

a.u.	Atomová jednotka
BDE	Vazebná disociační energie
BCHMX	1,3,4,6-Tetranitrooktahydroimidazo[4,5- <i>d</i>]imidazol
BOC	<i>tert</i> -Butoxykarbonyl
C-4	RDX (91 %), bis(2-ethylhexyl)dekandioat (5,3 %), polyisobutylene (2,1 %)
CL-20	2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW)
DADN	1,5-Diacetyl-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktan
DBX	Výbušina pro použití v hloubce
DINGU	Dinitroglykouril
DNU	<i>N,N'</i> -Dinitromočovina
DFT	Teorie funkcionálu elektronové hustoty
DISP	Disproporcionační energie
EDNA	Ethylendinitramin
HBX	RDX (40%), TNT (38%), hliníkový prášek (17%), znečlivovače (5%)
HMPA	Hexamethylfosfortriamid
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7- tetrazokan
HNFx	3,3,7,7-Tetrakis(difluoramino)octahydro-1,5-dinitro-1,5-diazocin
HNIW	2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (HNIW)
HNS	2,2',4,4',6,6'-Hexanitrostilben
Keto-RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan-2-on
NAWC	Naval Air Warfare Center
NENO	<i>N,N'</i> -Dinitro- <i>N,N'</i> -bis(2-hydroxyethyl)oxamid dinitrátu
EM	Energetické materiály
PA	Kyselina pikrová
PBX	Plastická trhavina
PETN	Pentaerythritol tetranitrát
PTX-1	RDX (30%), Tetryl (50%), TNT (20%)
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan
TATB	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene
TAX	1-Acetyl-3,5-dinitro-1,3,5-triazinan
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl [Me ₃ CSiMe ₂]
TFAA	Anhydrid kyseliny trifluoroctové

TIPS	Triisopropylsilyl [(Me ₂ CH) ₃ Si]
TMS	Trimethylsilyl [(CH ₃) ₃ Si]
TNGU	Tetranitroglykouril
TNPDU	Bicyklo- <i>N,N'</i> dinitromočovina
TNT	2,4,6-Trinitrotoluen
TRAT	1,3,5-Acetyl-1,3,5-triazinan